

ADSORPTION VON VANADYL-TETRAPHENYLPORPHYRIN
AUF MOLYBDAT-KATALYSATOREN-MODELLEXPERIMENTE
ZUR HYDRIERENDEN ENTMETALLISIERUNG

BRIGITTE VIELHABER

*Diss
München
1985*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554807_0043

Adsorption von Vanadyl-Tetraphenylporphyrin

auf Molybdat-Katalysatoren-

Modellexperimente zur

hydrierenden Entmetallisierung

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Brigitte Vielhaber

aus Großsanktnikolaus

am 20. Juni 1985

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Knözinger
2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 9.8.1985

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Wolfgang,
meinen Eltern
und Schwiegereltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis Dezember 1984 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. H. Knözinger durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger danke ich herzlich für die stets erwiesene Unterstützung, die vielen wertvollen Diskussionen, die Förderung der Arbeit sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit möchte ich
meinen Dank aussprechen:

Herrn Privatdozent Dr. J. Weitkamp für die großzügige
Überlassung des Vanadyl-Porphyrins,

Herrn Dr. J. Hulse für den Rechneranschluß des
Ramanspektrometers,

Herrn Dr. H. Stärk für die quantitativen Bestimmungen,

Herrn H. Gerstner für das freundliche Entgegenkommen und
die schnelle Anfertigung der Glasteile,

allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie
für ihre Kollegialität,

Fr. I. Braun, Fr. H. Katsifis, Frau L. Mayr, Frl. A.
Rauscher, Fr. A. Rupp, Fr. I. Schmitt-Doepner, Fr. U. Sieg,
Fr. J. Treuheit, sowie

den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und des
Elektronik-Labors für ihre Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Erdölaufarbeitung	1
1.2.	Metalle im Erdöl	3
1.3.	Hydrierende Entmetallisierung	4
1.4	Untersuchungen an einem Modellsystem	6
2.	Experimentelle Meßmethoden	7
2.1.	Ramanspektroskopie	7
2.1.1.	Theorie des Raman-Effektes	9
2.1.2.	Resonanz-Raman-Effekt	11
2.1.3.	Apparatur	13
2.1.3.1.	Meßzelle	13
2.1.3.2.	Gasbehandlungssystem	16
2.1.4.	Meßmethode	18
2.2.	Diffuse Reflexionsspektroskopie	19
2.2.1.	Theorie der diffusen Reflexion	19
2.2.2.	Apparatur	20
2.2.3.	Meßmethode	22
2.3.	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie	23
2.3.1.	Theorie der Elektronenspinresonanz	23
2.3.2.	Apparatur	25
2.3.3.	Meßmethode	25
3.	Untersuchte Systeme	26
3.1.	Präparation	26
3.1.1.	Herstellung der Katalysatoren	26
3.1.2.	Vorbehandlung der Katalysatoren	27
3.1.3.	Herstellung der VO-TPP-Katalysator-Systeme	29
3.2.	In situ Behandlungen der VO-TPP-Katalysator-Systeme	29

4.	Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	31
4.1.	Bimodales γ -Aluminiumoxid	31
4.2.	Getragene Molybdat-Katalysatoren	34
4.2.1.	Ramanspektren	40
4.2.2.	Diskussion der Ramanspektren	40
4.2.2.1.	Oxidierter Mo_2Al -Katalysator	44
4.2.2.2.	Reduzierter Mo_2Al -Katalysator	48
4.2.2.3.	Sulfidierter Mo_2Al -Katalysator	51
4.2.2.3.1.	Ramanspektren	51
4.2.2.3.2.	Modellsystem	55
4.2.2.4.	$\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$	57
4.2.3.	Elektronische Spektren	61
4.2.4.	Diskussion der elektronischen Spektren	61
4.2.4.1.	Mo_2Al	62
4.2.4.2.	$\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$	69
4.2.5.	Zusammenfassung	73
4.3.	Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin	75
4.3.1.	Elektronisches Spektrum	76
4.3.2.	Ramanspektrum	79
4.3.3.	Infrarotspektrum	83
5.	Untersuchungen an VO-TPP/Katalysator-Systemen	85
5.1	Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen VO-TPP und den Katalysatoren	85
5.2.	Literaturüberblick	87

5.3	Untersuchungen an den unbehandelten VO-TPP-Katalysator-Systemen	91
5.3.1.	Ramanspektren	92
5.3.2.	Elektronische Spektren	100
5.3.3.	ESR-Spektren	106
5.3.4.	Zusammenfassung	116
5.4.	In situ spektroskopische Untersuchungen der thermisch behandelten Systeme	119
5.4.1.	Thermische Behandlung mit H_2	120
5.4.1.1.	Ramanspektren	120
5.4.1.1.1.	VO-TPP/ Al_2O_3	120
5.4.1.1.2.	VO-TPP/Mol2Al-ox.	123
5.4.1.1.3.	VO-TPP/Mol2Al-red.	126
5.4.1.1.4.	VO-TPP/Mol2Al-sulf.	129
5.4.1.1.5.	VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.	129
5.4.1.1.6.	Diskussion der Ramanspektren	134
5.4.1.2.	Elektronische Spektren	136
5.4.1.2.1.	VO-TPP/ Al_2O_3	136
5.4.1.2.2.	VO-TPP/Mol2Al-ox.	139
5.4.1.2.3.	VO-TPP/Mol2Al-red.	142
5.4.1.2.4.	VO-TPP/Mol2Al-sulf.	142
5.4.1.2.5.	VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.	147
5.4.1.2.6.	Diskussion der elektronischen Spektren	147
5.4.1.3.	Zusammenfassung	150
5.4.2.	Thermische Behandlung mit H_2/H_2S	152
5.4.2.1.	Ramanspektren	152
5.4.2.2.	Elektronische Spektren	156
5.4.2.3.	Zusammenfassung	158
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	159
7.	Literaturverzeichnis	165
8.	Anhang: Liste der Chemikalien	173

1. Einleitung

Auf Grund der Verknappung der hochwertigen Erdölressourcen gewinnt die Aufarbeitung von schweren Rohölen und Destillationsrückständen zunehmend an Bedeutung.

1.1. Erdölaufarbeitung

Getragene Molybdat-Katalysatoren sind von großtechnischer Bedeutung bei der hydrierenden Aufarbeitung von Schwerölen und von Destillationsrückständen. Die Verarbeitung der schweren Erdölfraktionen besteht hauptsächlich in der hydrogenolytischen Spaltung von C-S-, C-N-, C-O- und C-C-Bindungen, sowie im hydrierenden Abbau von metallorganischen Verbindungen. In der Katalyse für Erdölverarbeitung spricht man von Hydroentschwefelung (HDS), Hydrodenitrierung (HDN), Hydrodeoxygenierung (HDO), Hydrocracken (HC) und Hydroentmetallisierung (HDM).

Durch Verbrennung von stickstoff- und schwefelhaltigen Ölen entstehen Stick- und Schwefeloxide, die Umweltgifte sind. Der Stickstoff ist im Erdöl unter anderem in mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten, die cancerogen sind. Die basischen Stickstoffverbindungen vergiften die sauren Katalysatoren, die für Veredelungsprozesse, wie: Cracken, Reforming, Hydrierung, Isomerisierung und HDS, eingesetzt werden (1). Schwefel deaktiviert den Edelmetallkatalysator, der beim Platformingprozeß verwendet wird. Sauerstoffhaltige Öle haben die Tendenz sich zu zersetzen und sich als Polymere abzuscheiden (2).

Die hydrogenolytische Spaltung von C-C-Bindungen ist bei schweren Erdölfraktionen notwendig, da der Gehalt an Asphaltenen hoch ist. Asphaltene sind hochkondensierte aromatische Gebilde, die für die hohe Viskosität und hohe Dichte des Rohöls, sowie für die geringen H/C-Atomverhältnisse verantwortlich sind.

Die Metalle, die praktisch in allen Rückstandsölen vorkommen, sind organisch gebunden und in großem Maße mit den Asphaltenen assoziiert. Sie müssen vor den katalytischen Veredelungsprozessen des Erdöls entfernt werden, da sie die dabei eingesetzten Katalysatoren vergiften und während Verbrennungsprozessen zur Korrosion von Öfen und Turbinen führen (3-5). Bei der hydrierenden Verarbeitung werden die Metalle in ihre Sulfide umgewandelt und lagern sich auf dem Katalysator ab. Diese Ablagerungen bewirken eine Katalysatordesaktivierung.

Auf dem Gebiet der hydrierenden Erdölkatalyse wurden zahlreiche Studien durchgeführt, die in Artikeln über HDS (6,7), über HDN (1) und über HDO (2) zusammengefaßt sind. Es werden mechanistische Vorschläge gemacht, die auf Untersuchungen an Modellverbindungen basieren. Als Modellverbindungen werden hauptsächlich einfache Heterocyclen herangezogen. Die verwendeten Katalysatoren sind vom Typ der geschwefelten $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

1.2. Metalle im Erdöl

Nahezu alle Metalle konnten in Spuren im Erdöl nachgewiesen werden. Meist dominieren Vanadium und Nickel. Daneben treten Eisen, Natrium, Molybdän und Kupfer auf (8). Je nach Provenienz enthält das Rohöl verschiedene Metallkonzentrationen. So kann das Boscan-Rohöl aus Venezuela bis zu 1200 Massen-ppm Vanadium und bis zu 150 Massen-ppm Nickel erreichen (8).

Vanadium und Nickel liegen organisch gebunden vor, und zwar bis zu 60% als Porphyrinkomplexe (9). Das Vorkommen von Porphyrinen und Metallporphyrinen in erdöhlhaltigen Gesteinsformationen zeigt, daß das zentrale aromatische System ein sehr stabiles Gebilde ist. Man nimmt an, daß die Porphyrine im Erdöl ihren Ursprung im Naturstoff Chlorophyll haben (10,11). Chlorophyll ist ein Magnesiumporphyrin. Durch Metallaustausch oder Metalleinbau in geologischen Zeiträumen sind die Petroporphyrine entstanden. Es ist vorstellbar, daß auf dem Reaktionsweg des Magnesiumporphyrins von der Pflanze bis ins Sediment oxidische Oberflächen eine entscheidende Rolle spielen. Es findet ein Abbau der lebenden Materie statt, ein Ausbau von Magnesium und ein Einbau anderer Metalle, die im Sediment verteilt sind, können postuliert werden (12). Die Charakterisierung der Petroporphyrine wurde hauptsächlich mit Hilfe der Massenspektrometrie (13,14) und neuerdings mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse (10,15) und der Methode der magnetischen Kernresonanz (^1H -NMR) (11) durchgeführt.

1.3. Hydrierende Entmetallisierung

Ein wesentliches Problem der hydrierenden Aufarbeitung von Rohölen besteht in der Desaktivierung des eingesetzten Katalysators und einem erhöhten Wasserstoffverbrauch.

Die Desaktivierung des geschwefelten Molybdat-Katalysators erfolgt einerseits durch Metallablagerung (16-20) in Form ihrer Sulfide und andererseits durch Koksabscheidung. Als Koks wird ein Gemisch aus ungesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bezeichnet. Asphaltene und Metallporphyrine sind die Hauptquelle für die Koksbildung auf der Katalysator-Oberfläche (17). Durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes kann die Koksbildung verringert werden. Die Regenerierung der Molybdat-Katalysatoren könnte durch Abbrennen des Kokes in Luft stattfinden. Die Metallsulfide könnten mit Hilfe von Heteropolysäuren von der Katalysator-Oberfläche entfernt werden (20).

Die hydrierende Entmetallisierung wurde mit Hilfe von Modellölen bestehend aus einem Kohlenwasserstoff und einem gelösten Metallporphyrin untersucht. Durch Identifizierung von Zwischen- und Endprodukten, durch Bestimmung der abgelagerten Metallkonzentration auf dem Katalysator wurden Erkenntnisse über den Desaktivierungsmechanismus und den Reaktionsablauf angestrebt (21-27).

Die Entmetallisierung unterliegt im allgemeinen starken Diffusionshemmungen, so daß sich die Metallsulfide bevorzugt am Porenmund ablagern und schließlich die Poren verstopfen (17-19). Typische Entmetallisierungskatalysatoren besitzen daher entweder eine monomodale Porenradienverteilung mit relativ großen Poren (20 bis 60 nm) oder eine bimodale Porenradienverteilung (28).

Kinetische Messungen an Nickelporphyrinen (22,25) und Vanadylporphyrinen (23,24) ergaben für die Entmetallisierung gebrochene Reaktionsordnungen bezüglich der Metalle im Öl, bezüglich des Wasserstoffdruckes erhielt man Werte zwischen 1 und 2. Die Aktivierungsenergien lagen um 30 kcal/mol.g. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß mehrere Einzelreaktionen stattfinden, bei denen Metallverbindungen unterschiedlicher Stabilität gebildet werden. Vanadiumverbindungen werden leichter als Nickelverbindungen entmetallisiert (23), so daß sich Vanadium bevorzugt in den äußeren Schalen eines Katalysatorkorns anreichert (16-20). Die höhere Reaktivität der Vanadiumverbindungen kann auf die erhöhte Polarität der Vanadylgruppe, die aus der Ebene des mesomeren Ringsystems herausragt, zurückgeführt werden.

Als mögliche Reaktionswege der hydrierenden Entmetallisierung werden partielle Hydrierungen der Metallporphyrine als Zwischenstufen vorgeschlagen, bevor die hydrogenolytische Metallabspaltung einsetzt (21-25,29,30). Durch Aktivitätsmessungen wurde festgestellt, daß sowohl Kobalt als auch Nickel als Promotoren bei der hydrierenden Entmetallisierung keine Rolle spielen (26,27).

Ware und Wei (31) haben den Effekt von Pyridin und der Sulfidierung des verwendeten $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators auf die hydrierende Entmetallisierung von Ni-tetra(3-Methylphenyl)porphyrin untersucht. Sie haben festgestellt, daß Pyridin die aktiven Zentren für die Hydrierung inhibiert, aber keinen Einfluß auf die Hydrogenolyse hat. Eine Sulfidierung von $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ hat eine kaum erhöhte Hydrierung des Nickel-Porphyrins zufolge. Im Vergleich zu dem oxidierten $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ weist der sulfidierte Katalysator eine erhöhte Aktivität bezüglich der Hydrogenolyse auf. Diese erleichterte Metallabspaltung wurde auf eine erhöhte Brönsted-Acidität infolge der Dissoziation von H_2S an Molybdänsulfid-Spezies, die Anionenlücken aufweisen, zurückgeführt. Die Tatsache, daß

Brönsted-saure Zentren für die Hydrogenolyse verantwortlich sind, wird von den beiden Autoren durch ein weiteres Experiment belegt. So hat eine Behandlung des Katalysators mit Cäsium- und Natriumsalzen eine Verringerung der Brönsted-Acidität und auch der Metallabscheidung zufolge (32). Wird der $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit Halogenen vorbehandelt, so wird eine hohe Metallabspaltung aber eine Unterdrückung der Hydrieraktivität beobachtet (32).

1.4. Untersuchungen an einem Modellsystem

Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin (VO-TPP) stellt eine geeignete Modellverbindung dar, um den Reaktionsmechanismus der hydrierenden Entmetallisierung zu studieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde VO-TPP auf bimodales Aluminiumoxid, auf oxidierte, reduzierte und sulfidierte, getragene Molybdat-Katalysatoren, sowie auf einen reduzierten mit Nickel-promotierten Molybdat-Katalysator adsorbiert. Die Katalysatoren wurden mit Hilfe der Raman- und der Diffusen Reflexionsspektroskopie charakterisiert. Zur Untersuchung der adsorbierten Porphyrinspezies hat sich der Präresonanz-Raman-Effekt als wertvoll erwiesen. Die Methode der Elektronenspinresonanz wurde zusätzlich verwendet, um die Natur der Wechselwirkung der adsorbierten Spezies mit der Katalysator-Oberfläche zu studieren.

Durch thermische Behandlungen in kontrollierter Gasatmosphäre wurden in-situ beobachtete spektroskopische Veränderungen verwendet, um Aufschluß über den Adsorptionsmechanismus und den Abbau von VO-TPP an getragenen Molybdat-Katalysatoren zu bekommen. Dafür wurde eine Ramanmeßzelle konstruiert. So konnte die Koksbildung bei höheren Temperaturen auf der Molybdat-Oberfläche und die Regenerierung des eingesetzten Katalysators mit Hilfe der Ramanspektroskopie beobachtet werden.

2. Experimentelle Meßmethoden

Zur Charakterisierung der Katalysator-Systeme wurde die Raman- und die Diffuse Reflexionsspektroskopie eingesetzt.

Die Untersuchung der Porphyrinspezies mit Hilfe der Infrarotspektroskopie erwies sich als ungeeignet, was auf die geringe Oberflächenkonzentration zurückzuführen ist.

Elektronenspinresonanz-Spektren der Porphyrin-Katalysator-Systeme wurden von Prof. D.Cordischi an der Universität "La Sapienza", Fachbereich Chemie, in Rom, Italien aufgenommen.

Quantitative Vanadiumbestimmungen wurden durch Neutronenaktivierungsanalyse am Institut für Radiochemie, Garching durchgeführt.

Die BET-Oberflächen, die Porenvolumina und die Porenradienverteilung der Katalysatoren wurden im Mikrostruktur-Laboratorium der Firma Südchemie, Moosburg bestimmt.

2.1. Ramanspektroskopie

Auf die Bedeutung der Ramanspektroskopie bei Oberflächenuntersuchungen wird in einer Vielzahl von Arbeiten (33-35) eingegangen. Ramanspektroskopische Untersuchungen werden mit Erfolg in der Katalyse eingesetzt. Da die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von Ramanstreuung an festen Substraten oft gering ist, können Oberflächenspezies bis zu Wellenzahlen von 50 cm^{-1} untersucht werden. Die Struktur von Katalysator-Oberflächen und von adsorbierten Spezies werden analysiert, um Information über die Natur der Wechselwirkung Adsorbat-Adsorbens zu erhalten. In Glas- und Quarz-

zellen können bei verschiedenen Temperaturen und Drücken von Gasen in-situ Ramanspektren von realen Katalysatoren aufgenommen werden. Man versucht durch in-situ spektroskopische Messungen Aufschluß über den Mechanismus von Oberflächenreaktionen zu erhalten (33-35).

Bei der Laser-Ramanspektroskopie kann infolge von Aufheizeffekten der Proben im Laserstrahl eine Zersetzung oder Desorption von Oberflächenspezies auftreten. Durch Arbeiten mit niedrigen Laserleistungen oder durch Rotieren der Proben können Aufheizeffekte verringert werden. Ein Problem der Ramanspektroskopie besteht in der geringen Intensität der Ramanlinien. Mit Hilfe der Rechner-gestützten Mehrfachregistrierungen und Aufsummierungen von Spektren kann das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert werden. Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Ramanspektren oxidischer Oberflächen treten als Folge eines hohen Fluoreszenzuntergrundes auf. Eine Ursache des Fluoreszenzuntergrundes besteht in organischen Verunreinigungen, die durch Heizen der Proben in Sauerstoff bei Temperaturen >700 K entfernt werden können.

Laser-induzierte elektronische Übergänge von Hydroxylgruppen oxidischer Oberflächen können einen beträchtlichen Beitrag zum Fluoreszenzuntergrund liefern. Oft kann die Wahl einer Laserlinie im roten Bereich des sichtbaren Lichtes den störenden Untergrund verringern. Eine Verbesserung der Qualität der Ramanspektren durch Unterdrückung des Fluoreszenzuntergrundes kann durch Verwendung von Zeitauflösender-, Frequenz-modulierter- und Rechner-gestützter Ramanspektroskopie erreicht werden (33,34,36).

2.1.1. Theorie des Raman-Effektes

Der Raman-Effekt wurde 1923 von Smekal (37) vorausgesagt und 1928 von Raman (38) experimentell begründet. Wird eine Substanz mit energiereichem Licht einer monochromatischen Quelle, beispielsweise einem Laser, bestrahlt, so wird ein Bruchteil des Lichtes in alle Richtungen seitwärts vom Strahlengang gestreut. Im Spektrum des Streulichtes (Raman-spektrum) beobachtet man neben der Frequenz ν_0 der Lichtquelle weitere Frequenzen, die mit Schwingungen der Moleküle gekoppelt sind.

In der klassischen Theorie wird zur Erklärung des Raman-Effektes die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit der Elektronenladungsverteilung im Molekül betrachtet. Im elektrischen Feld werden die Elektronenhüllen der Moleküle relativ zu den Atomkernen verzerrt. Ein Maß der Deformierbarkeit der Elektronenladungsverteilung ist die Polarisierbarkeit. Ein elektrisches Wechselfeld einer Lichtwelle ruft im Molekül einen schwingenden Dipol hervor. Der Dipol strahlt elektromagnetische Energie ab. Das Molekül wird in alle Richtungen Licht der Anregungsfrequenz ν_0 senden. Man spricht von der Rayleigh-Streuung.

Der induzierte oszillierende Dipol kann mit den Atomkernen während einer Molekülschwingung wechselwirken. Die wechselnde Polarisierbarkeit bewirkt eine Modulierung des Streulichtes im Takt der Molekülschwingung. Der induzierte Dipol strahlt Licht der Frequenzen $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib}}$ ab, wobei ν_{vib} die Eigenfrequenzen der Moleküle darstellen. Man spricht von Ramanstreuung.

Im quantentheoretischen Modell besteht der einfallende Lichtstrahl aus Photonen der Energie $h\nu_0$ und die Streuung wird durch Stöße dieser Photonen mit den Molekülen der Pro-

be erklärt. Bei elastischen Stößen bleibt deren Energie konstant und die Frequenz der einfallenden und gestreuten Strahlung ist gleich ($\nu_0 = \nu_1$). Dieser Vorgang wird Rayleigh-Streuung genannt. Die inelastischen Prozesse sind mit einer Energieänderung verbunden. Im Streulicht treten daher Frequenzen $\nu_1 \neq \nu_0$ auf.

Anhand eines vereinfachten Schemas können folgende drei Fälle unterschieden werden (Abbildung 1):

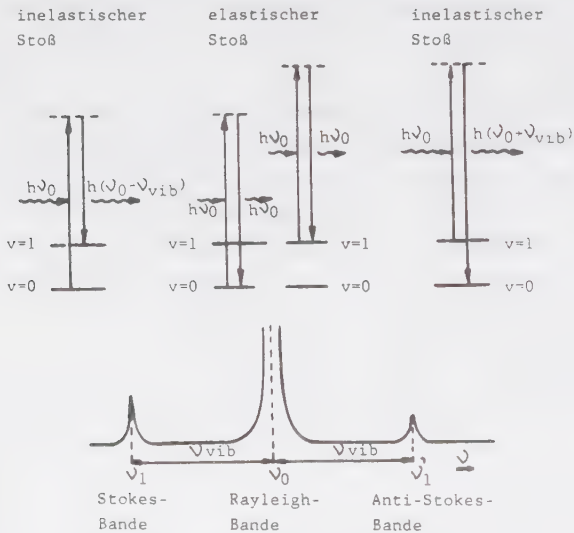


Abb. 1 Veranschaulichung des Ramanprozesses als Streuphänomen

Da sich die meisten Moleküle bei Raumtemperatur im Schwingungsgrundzustand befinden, ist die Anti-Stokes-Linie weniger intensiv als die Stokes-Linie. Man beschränkt sich meistens auf die Messung der Stokes-Linien, die Schwingungsfrequenz wird dabei relativ zur Anregungsfrequenz gemessen: $\nu_{vib} = \nu_0 - \nu_1$ (33,39,40).

Die Voraussetzung, um Ramanstreuung beobachten zu können, besteht in der periodischen Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung. Die quantentheoretischen Streuformeln, sowie die vereinfachten Annahmen in der Erklärung des Raman-Effektes sind nur dann gültig, wenn die Frequenz des Erregerlichtes außerhalb des Absorptionsbereiches der streuenden Substanz liegt, wenn also keine Resonanzeffekte auftreten können (41,42).

2.1.2. Resonanz-Raman-Effekt

Wählt man als Erregerlinie eine Frequenz, die ungefähr einem Absorptionsmaximum entspricht $\nu_0 \approx \nu_E$, so kann man Intensitätsverstärkungen der Ramanlinien bis zu einem Faktor von 10^6 beobachten. ν_0 steht für die Erregerfrequenz und ν_E entspricht der Elektronen-Anregungsfrequenz (41,42).

Beim "normalen" Raman-Effekt geht das Molekül durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung in ein virtuelles Niveau und fällt anschließend in einen stationären Endzustand. Entspricht das virtuelle Niveau einem molekularen Eigenzustand, so tritt der Resonanz-Raman-Effekt auf (42,43). Die Aufnahme eines Lichtquants $h\nu_0$ kann zu einem angeregten elektronischen Zustand führen. Im Falle $\nu_0 = \nu_E$ spricht man von Resonanz-Raman-Effekt. Liegt die Anregungsfrequenz in der Nähe des Absorptionsmaximums, wird er als Präresonanz-Raman-Effekt bezeichnet. Die theoretische Behandlung des Resonanz-Raman-Effektes weicht von der des "normalen" Raman-Prozesses ab, da der Vorgang der Energieaufnahme und -wiederabgabe unterschiedlich verläuft.

Die Intensität der Ramanlinie folgt dem allgemeinen Gesetz:

$$I = \text{const. } \nu_0^4 \quad /1/$$

solange die Anregungsfrequenz ν_0 weit von der Absorptionsbande liegt. Je kleiner der Energieunterschied zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten elektronischen Zustand ist, desto deutlicher sind die Abweichungen von dem Gesetz. Für den Fall von Resonanz-Raman wurde eine Beziehung der Form:

$$I \sim \nu_0^4 \frac{(\nu_E^2 + \nu_0^2)^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^4} \quad /2/$$

aufgestellt (41,42).

Durch die Wahl der Erregerlinie nahe der Frequenz des angeregten elektronischen Zustandes treten störende Nebenerscheinungen auf, wie wachsende Absorption, Fluoreszenz und photochemische Vorgänge. Durch Absorption wird das Streulicht geschwächt. Diese Schwächung ist konzentrationsabhängig und hat ein Minimum bei kleinen Konzentrationen.

Infolge von Lichtabsorption kann eine lokale Erwärmung der Probe eintreten und deren photolytische Zersetzung bewirken. Die Fluoreszenz, ein Prozeß, der langsamer (etwa 10^{-8} s) als der Streuvorgang (ca. 10^{-12} s) verläuft, ist durch Absorption und Emission von Lichtquanten gekennzeichnet. Die Fluoreszenzstrahlung kann um einige Zehnerpotenzen intensiver als die Ramanstrahlung sein (40-42). Was am Resonanz-Raman-Effekt immer wieder überrascht, sind nicht so sehr die unmittelbar registrierten Intensitäten, sondern die sehr kleinen Konzentrationen (typische Größenordnung 10^{-4} mol/l), bei denen die Resonanz-Linien noch sichtbar sind (40,41). Wird das Erregerlicht von einer chromophoren

Gruppe absorbiert, so sind nur die Ramanlinien dieses Zentrums von der Intensitätssteigerung betroffen. Man kann somit bestimmte Molekülteile in ihrer natürlichen Umgebung untersuchen.

Ein weiterer Unterschied zwischen Raman- und Resonanz-Raman-Spektrum betrifft die Polarisierung des Streulichtes. Man findet im Resonanzfall Depolarisationsgrade von $>3/4$ (anomale Polarisation) und von ∞ (inverse Polarisation) für nicht totalsymmetrische Schwingungen, während für totalsymmetrische Schwingungen anomale Polarisation beobachtet werden kann (40,42). Der Depolarisationsgrad ρ wird als Verhältnis zwischen der Intensität des Streulichtes senkrecht zur Polarisationsrichtung des Erregerlichtes und der Intensität parallel dazu definiert (34,40-42).

2.1.3. Apparatur

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer Cary 82, das mit einem Dreifachmonochromator ausgerüstet ist, aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Argonionenlaser Modell 165 der Firma Spectra Physics. Zur Akkumulation und Verarbeitung der Ramanspektren bestand eine Verbindung mit einem Rechner Commodore 8032.

2.1.3.1. Meßzelle

Das Detektieren von luftempfindlichen Spezies in einer Schutzgasatmosphäre, sowie in-situ Behandlungen und Untersuchungen von Proben machte die Konstruktion einer Ramanmeßzelle notwendig.

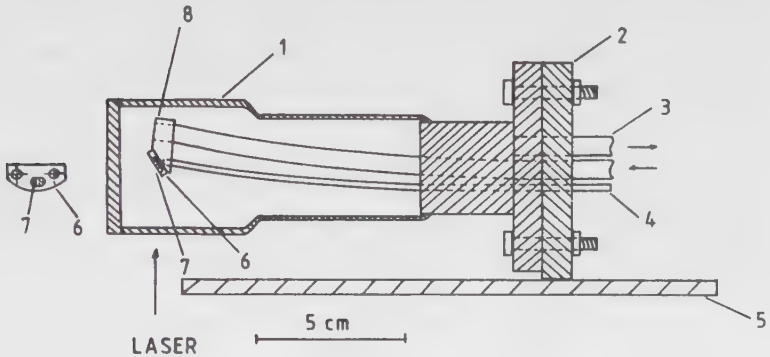
In der Literatur (44,45) sind Ramanzellen beschrieben. Sie besitzen zusätzlich die Möglichkeit einer Probenrotation, die das lokale Aufheizen der Proben im Laserstrahl verhindern soll. Für die im Rahmen dieser Arbeit gebaute und eingesetzte Ramanzelle konnten keine Kugellager gefunden werden, die unter den Versuchsbedingungen (620 K H_2/H_2S ; 770 K O_2) funktionieren würden. Da die Proben bei hohen Temperaturen behandelt wurden und mit relativ niedrigen Laserleistungen untersucht wurden, waren keine störenden Aufheizeffekte im Laserstrahl zu erwarten.

Die Ramanzelle, die in Abbildung 2 zu sehen ist, besteht aus einem Quarzteil, einer Probenhalterung, einem Normflansch und zwei Gaseinleitungsrohren, auf denen jeweils ein Absperr-Reguliertventil angebracht ist. Alle Metallteile sind aus Edelstahl hergestellt, da die Behandlungen der Proben in korrosiver Atmosphäre durchgeführt wurden.

Auf einem Gaseinleitungsrohr wurde die Probenhalterung befestigt. Die pulverförmigen Substanzen wurden in die Aushöhlung einer Edelstahlscheibe gepreßt, die anschließend auf die Probenhalterung geschraubt wurde. In Abbildung 2 ist auch die austauschbare Edelstahlscheibe dargestellt. Der Vorteil dieser Halterung besteht neben der Möglichkeit eines schnellen Probenwechsels in der geringen Probenmenge (10^{-2} g), die zur Ramanmessung benötigt wird.

Das Quarzteil ist mittels eines Glas-Metall-Überganges mit einem Edelstahlfansch verbunden und hält Temperaturen bis zu 1270 K aus. Ein optisch poliertes Quarzfenster, soll die Streulichtverluste niedrig halten. Die Probenhalterung ist so konzipiert, daß mit der optischen Achse des Spektrometers ein Winkel von 35° gebildet wird. Dieser Winkel erwies sich bei dem verwendeten Meßaufbau als optimal.

Die Meßzelle ist über eine Aluminiumplatte auf einem Kreuztisch befestigt. Mit der zusätzlichen Verwendung optischer Justierelemente (Owis) ist so eine Verschiebung der Probe in alle drei Raumrichtungen möglich.



- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1 Quarzkörper | 6 austauschbare |
| 2 Flansch | Edelstahlscheibe |
| 3 Edelstahlrohr | 7 Probe |
| 4 Thermoelement | 8 Probenhalterung |
| 5 Halterungsplatte | |

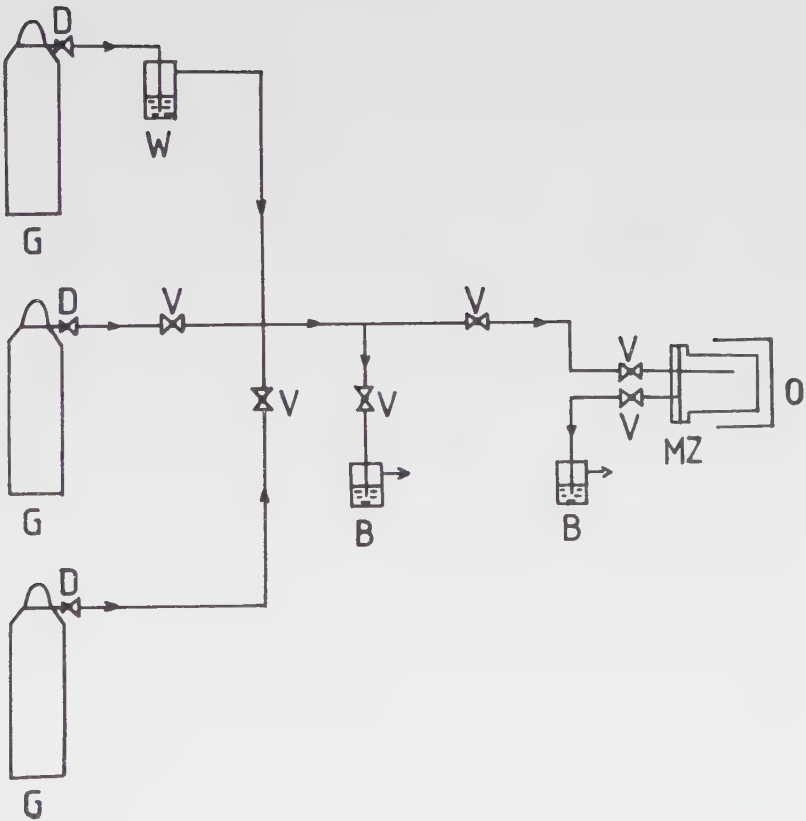
Abb.2 Darstellung der Ramanmeßzelle und der austauschbaren Edelstahlscheibe

2.1.3.2. Gasbehandlungssystem

Die thermische Behandlung der Katalysatoren in kontrollierter Gasatmosphäre wurde mit Hilfe des in Abbildung 3 dargestellten experimentellen Aufbaus durchgeführt. Dieser besteht aus einem Gaseinleitungssystem, der Meßzelle und einem Ofen. Alle Experimente wurden in einem fließenden Gasstrom durchgeführt. Zur Aufrechterhaltung der Strömung wurde mit leichtem Überdruck gegenüber der Atmosphäre gearbeitet.

Das Gaseinleitungssystem besteht aus den Gasflaschen G, den Druckminderern D, den Bläschenzählern B und den Rohrleitungen. Der Gasfluß wurde mit Hilfe der mit Paraffin gefüllten Bläschenzähler verfolgt. Sie dienten zusätzlich als Sicherheitsvorkehrung für zu hohe Drücke. Es wurde mit Wasserstoff, Sauerstoff, Argon und einem Gasgemisch bestehend aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff gearbeitet. Die Regenerierung der Katalysatoren erfolgte mit feuchten Sauerstoff. Dafür wurde der Sauerstoff bei Raumtemperatur durch eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet.

Mit Hilfe des verwendeten, käuflichen Elektrobrennofens (EFCO) konnten Temperaturen, gemessen an der Probenhalterung, von bis zu 1070 K erzielt werden.



G Gasflasche
D Druckminderer
V Absperr-Regulierventil
B Bläschenzähler

W Waschflasche
MZ Meßzelle
O Ofen

Abb. 3 Experimenteller Aufbau für die thermische Behandlung von Proben in einem kontrollierten Gasstrom

2.1.4. Meßmethode

Die pulverförmigen Proben wurden mit einer Handpresse in die Halterung hineingedrückt. Die Ramanspektren wurden in der Meßzelle bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre aufgenommen. Die thermischen Behandlungen wurden außerhalb des Probenraumes des Ramangerätes durchgeführt. Das Aufheizen und Abkühlen der Katalysatoren erfolgte im Gasstrom. Erst bei Raumtemperatur wurde das Schutzgas durch längeres Spülen in die Zelle gebracht.

Es wurde mit den Erregerlinien von 514.5 nm und 457.9 nm gearbeitet. Die Laserleistung an der Probe kann mit 30 mW angegeben werden. Die spektrale Spaltbreite wurde auf 10 cm^{-1} festgelegt. Es wurde im Wellenzahlbereich von $100\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ registriert. Die Streustrahlung wurde unter einem Winkel von 90° bezogen auf die Auftreffrichtung des Laserstrahls auf die Probe gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Dreifachmonochromators geworfen. Durch eine Verbindung des Ramangerätes mit einem Rechner konnte das Spektrometer angesteuert werden. Die Qualität der Spektren konnte durch längeres Verbleiben auf einer Wellenzahl und somit durch Detektieren einer größeren Pulszahl verbessert werden. Durch mehrmaliges Registrieren in einem ausgewählten Bereich und durch Aufsummieren der Spektren konnte ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis erzielt werden. Ein Datenverarbeitungsprogramm ermöglichte die Subtraktion eines (Fluoreszenz-) Untergrundes. Die Ramanspektren wurden mit Hilfe eines Plotters (Watanabe MP1000) dargestellt. Die Ramanintensität ausgedrückt in Pulszahlen pro Sekunde wird dabei als Funktion der Ramanverschiebung in cm^{-1} aufgetragen. Registriert wurde im Stokesschen Bereich. Die Bandenlage wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Die Intensität der Ramanbanden wurde wie folgt angegeben:
sst=sehr stark, st=stark, m=mittelstark, s=schwach, ss=sehr
schwach, br=breit, Sch=Schulter und D=Dublett.

2.2. Diffuse Reflexionsspektroskopie

Die Diffuse Reflexionsspektroskopie ist eine geeignete experimentelle Technik, um die elektronische Struktur der Komponenten heterogener, dispergierter Systeme zu untersuchen. Die Methode erfaßt auch adsorbierte Spezies, so daß ihr Einsatz in der heterogenen Katalyse von Bedeutung ist (46).

2.2.1. Theorie der diffusen Reflexion

Durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie können Absorption A, Streuung S, Reflexion R und Transmission T auftreten, die folgende Beziehung erfüllen sollen:

$$A + S + R + T = 1 \quad /3/$$

Bei der Diffusen Reflexionsspektroskopie sollen die Absorptionswerte klein ($A \rightarrow 0$) und $(R+S) > T$ sein (47). Kommt der mittlere Teilchendurchmesser $\bar{d}$ in den Bereich der Wellenlänge λ des verwendeten Lichtes, so kann nicht mehr in Transmission gearbeitet werden. Man wendet die Technik der Diffusen Reflexion an. Die pulverförmigen Proben oder Preßlinge werden durch zwei parallele Flächen begrenzt. Die vordere Grenzfläche wird durch diffuses Licht oder durch ein paralleles Lichtbündel unter einem vorgegebenen Einfallswinkel ausgeleuchtet (46,47). Im Falle unendlicher Probenschichtdicke kann eine Beziehung zwischen Absorptionskoeffi-

zient k , Streukoeffizient s und Reflexionsvermögen R_{∞} abgeleitet werden (46,47):

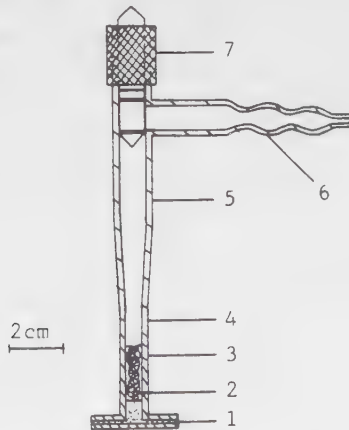
$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad /4/$$

Die Probendicke von 1 mm entspricht im sichtbaren und ultravioletten Bereich einer unendlich großen Ausdehnung. Ist der mittlere Teilchendurchmesser größer als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ($\bar{d} > \lambda$), so ist der Streukoeffizient wellenlängenunabhängig. Die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_{\infty})$ ist dann allein durch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten gegeben. Man mißt meistens das Reflexionsvermögen gegen einen Weißstandard. Die Kubelka-Munk-Theorie verlangt eine diffuse Bestrahlung der Probe. Parallel gerichtetes Licht kann am Pulver stark gestreut werden, so daß für die folgende Schicht diffuse Bestrahlung gilt und so bei genügend großen Schichtdicken die vorausgesetzte Bedingung erfüllt ist (47). Die Diffuse Reflexionsspektroskopie wird für Messungen im sichtbaren, im ultravioletten und im nahen infraroten Bereich eingesetzt.

2.2.2. Apparatur

Ein Spektro-Reflektometer DK2A der Firma Beckman wurde zur Aufnahme von Elektronenspektren verwendet. Es wurde im Bereich von 240-1200 nm registriert. Eine Wasserstofflampe diente als Lichtquelle unterhalb von 360 nm, während eine Wolframlampe für das Sichtbare und das Nahe Infrarot verwendet wurde. Als Detektoren wurden zwischen 240-700 nm ein Photovervielfacher und oberhalb 700 nm eine Bleisulfidzelle eingesetzt.

In Abbildung 4 ist die käufliche Quarzküvette (Hellma) für pulverförmige Proben dargestellt. Die um 1 mm voneinander entfernten Fenster haben einen Durchmesser von 30 mm und sind aus Suprasil angefertigt. Ein Glasrohr ist über einen Quarz-Glas-Übergang an die zylindrische Küvette angeschmolzen und kann mit einem fettfreien Hahn verschlossen werden. Die Küvette kann über einen Rohransatz an eine Glasapparatur angeschlossen werden, die mit einem Pumpstand ausgestattet ist und zusätzlich Behandlungen der Proben in einer kontrollierten Gasatmosphäre ermöglicht. Mit Hilfe eines Ofens (48) konnten thermische Behandlungen durchgeführt werden.



- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1 Probe | 5 Glasrohr |
| 2 Quarzwolle | 6 Schlauchhülse |
| 3 Quarzteil | 7 Hahn |
| 4 Quarz-Glas-Übergang | |

Abb. 4 Darstellung der Quarzküvette zur Aufnahme von Spektren mit Hilfe der Diffusen Reflexionsspektroskopie

2.2.3. Meßmethode

Die pulverförmigen Proben wurden durch Schütteln in einer Quarzküvette dicht gepackt und mit Quarzwolle verschlossen, damit sie beim horizontalen Haltern während der Messung nicht herausfallen oder beim Evakuieren nicht hochgerissen werden. Dunkel gefärbte Proben wurden mit dem Träger, der als Standard verwendet wurde, verdünnt. Dazu wurde ein Teil Katalysator mit 10 Teilen Träger mechanisch vermischt. Der weiße oxidierte Katalysator wurde vor der Reduktion und vor der Sulfidierung verdünnt, da er nach der Behandlung braun beziehungsweise schwarz ist. Die thermische Behandlung wurde statisch in 600 torr Gas durchgeführt. Das Aufheizen und Abkühlen der Proben erfolgte im Vakuum (10^{-4} torr). Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre registriert.

Es wurde das Reflexionsvermögen R_{∞} als Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Die Umrechnung von R_{∞} in $F(R_{\infty})$ wurde mit Hilfe eines Rechners Commodore 8032 durchgeführt. Die so erhaltenen Absorptionsspektren $F(R_{\infty})=f(\lambda)$ wurden mit Hilfe eines Plotters (Watanabe MP1000) dargestellt. Dabei kann sich eine Verfälschung der Bandenform ergeben. Da die Lage der Banden davon jedoch nicht beeinflußt wird, wurde auf eine weitere Bearbeitung der Spektren verzichtet.

2.3. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Die Elektronenspinresonanz ESR oder Elektronen-Paramagnetische Resonanz EPR ist eine mikrowellenspektroskopische Methode zur Untersuchung von Stoffen mit ungepaarten Elektronen, wie freie Radikale, Übergangsmetallkomplexe und Moleküle im Triplettzustand (49,50). Die Anwendung der Methode für die Oberflächenanalyse ist in der Literatur dokumentiert (35,51). Man kann Information über Oberflächendefekte und getragene Metallkomplexe, sowie über adsorbierte Spezies erhalten. Die ESR-Spektroskopie kann zur Identifizierung der Oberflächengruppen, zur Charakterisierung der Natur der Bindung an die Oberfläche, der Geometrie und Orientierung der Spezies verwendet werden. Der große Vorteil der ESR-Technik besteht in ihrer großen Empfindlichkeit. Mit käuflichen Instrumenten lassen sich noch etwa 10^{11} ungepaarte Elektronen je cm^3 einwandfrei nachweisen (49,50).

2.3.1. Theorie der Elektronenspinresonanz

Ein Elektron besitzt einen Spin und somit ein magnetisches Moment. Der Spin kann bezüglich einer vorgegebenen Richtung nur zwei Orientierungen einnehmen, die mit α und β bezeichnet werden. In einem angelegten Magnetfeld der Feldstärke B kann das magnetische Moment nur eine der zwei Orientierungen besitzen. Die möglichen Energien eines Elektrons in einem Magnetfeld entsprechend der Orientierungen α und β sind

$$E_{m_s} = g\mu_B m_s B \quad /5/$$

mit $m_s = +1/2$ für die Orientierung α und $m_s = -1/2$ für β . m_s ist die magnetische Spinquantenzahl, μ_B steht für das Bohrsche

Magneton und g ist eine Zahl, die von der Elektronenstruktur des Radikals abhängt. Der g -Wert für das freie Elektron beträgt 2.00229. Für viele freie Radikale liegt der g -Wert zwischen 1.9 und 2.1 und nimmt Werte zwischen 0 und 4 für Übergangsmetallionen an. Die großen g -Werte für Übergangsmetalle kommen durch den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung zustande. Bei Festkörpern hängt der g -Wert von der Orientierung des Magnetfeldes bezüglich der Symmetrieachsen des Kristall- oder Ligandenfeldes des Ions ab, was zu Anisotropie in den g -Werten führen kann (51,52).

Elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν induziert Übergänge zwischen den beiden Energieniveaus, wenn die Feldstärke B des statischen Magnetfeldes so eingestellt ist, daß zwischen Strahlung und Aufspaltungsenergie Resonanz gemäß der Bedingung

$$h\nu = g\mu_B B \quad /6/$$

besteht.

Die Auswahlregel für einen ESR-Übergang lautet $\Delta m_s = \pm 1$, wobei das oszillierende Magnetfeld der Strahlung senkrecht auf dem angelegten Magnetfeld steht. Das ESR-Spektrum wird erhalten, indem die Absorption der Mikrowellen-Strahlung als Funktion der Magnetfeldstärke B bestimmt wird. Das Hauptmerkmal des ESR-Spektrums ist seine Hyperfeinstruktur. Darunter versteht man die Aufspaltung der Resonanzlinie in eine Anzahl von Signalen, die symmetrisch zum Zentrum des Spektrums liegen. Die Hyperfeinstruktur beruht auf der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Elektrons und des Atomkerns. Die Hyperfein-Kopplungskonstante gibt die Größe der Aufspaltung wieder und ist ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort von Atomkernen mit einem Spin > 0 innerhalb des Moleküls. Man erhält somit Information über die Verteilung des ungepaarten Elektrons

über sein Molekülorbital.

Eine Aufspaltung der Resonanzlinie in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes (Nullfeldaufspaltung) ist im Fall mehrerer ungepaarter Elektronen zu beobachten, deren Magnetfelder untereinander wechselwirken können (51,52).

2.3.2. Apparatur

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian E-9-Gerät registriert. Die verwendete elektromagnetische Strahlung entspricht Mikrowellen des X-Band-Bereiches.

2.3.3. Meßmethode

Die pulverförmigen Proben wurden unter Stickstoff in Glasrohren mit einem Außendurchmesser von 4 mm abgeschmolzen. Die ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgenommen. Die Kalibrierung wurde mit einer wäßrigen $\text{VO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Lösung verdünnt mit Ethanol und Aceton im Verhältnis 1:1:1 als Standard durchgeführt. Die Fehlergrenze zur Bestimmung der absoluten Spinzahl beträgt $\pm 30\%$. Das ESR-Spektrum wurde in seiner ersten Ableitung dargestellt. Die relativen Intensitäten der Signale wurden durch Ausmessen der Amplitude der Linien im Ableitungsspektrum bestimmt. Die absolute Spinzahl wurde aus der Gesamtfläche unter der Absorptionskurve im integrierten Spektrum errechnet.

3. Untersuchte Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden getragene nichtpromotierte beziehungsweise mit Nickel-promotierte Molybdat-Katalysatoren untersucht. Die aktive Molybdatphase wurde auf bimodales γ -Aluminiumoxid fixiert, das Meso- und Makroporen besitzt und somit als Träger in der Katalyse sperriger Moleküle von Bedeutung ist (21,53). Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin wurde als Modellverbindung für die hydrierende Entmetallisierung eingesetzt.

3.1. Präparation

Die eingesetzten Katalysatoren wurden präpariert, unterschiedlich vorbehandelt und mit Porphyrin beladen. Die Porphyrin-Katalysator-Systeme wurden thermisch in einer kontrollierten Gasatmosphäre behandelt.

3.1.1. Herstellung der Katalysatoren

Als Ausgangssubstanz zur Herstellung des Trägers diente eine bimodale Tonerde. Diese wurde von der Firma Condea aus ungealtertem und gealtertem Produkt derselben Anlage im Verhältnis 1:1, bezogen auf den jeweiligen Tonerdegehalt, gemischt und sprühgetrocknet.

Das bimodale γ -Aluminiumoxid wurde aus der Tonerde durch 14-stündiges Kalzinieren in Luft bei 820 K erhalten.

Die auf Aluminiumoxid getragenen Molybdat-Katalysatoren wurden nach der Porenfüll-Methode hergestellt. Dabei wird eine dem Porenvolumen des Aluminiumoxids entsprechende Molybdat-Lösung auf den Träger gebracht, die man unter Rühren in diesen einziehen läßt. Die feuchte Probe wurde 16 Stunden lang an Luft gehalten, anschließend 14 Stunden lang in Luft bei 390 K getrocknet und zum Schluß einem 2-stündigen Kalzinieren in Luft bei 770 K unterworfen. Die wäßrige Ammoniumparamolybdat-Lösung wurde so angesetzt, daß der hergestellte Katalysator 12 Gewichtsprozent Molybdäntrioxid enthält. Diese Beladung entspricht der Molybdat-Monoschichtkapazität.

Der mit Nickel-promotierte Molybdat-Katalysator wurde in zwei Stufen präpariert. Zuerst wurde die Molybdatphase auf den Träger gebracht und wie vorher beschrieben thermisch behandelt. Im zweiten Schritt ließ man eine wäßrige Nickelnitrat-Lösung in den kalzinierten Molybdat-Katalysator einziehen und unterwarf die so erhaltene Probe denselben thermischen Behandlungen wie im ersten Schritt. Die Imprägnierung des Trägers wurde so durchgeführt, daß ein Katalysator mit einer Beladung von 12 Gewichtsprozent Molybdäntrioxid und 3 Gewichtsprozent Nickeloxid erhalten wurde.

Die Katalysatoren werden mit Mo_{12}Al und $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ bezeichnet, wobei die Zahlen 12 und 3 für die Gewichtsprozent an MoO_3 beziehungsweise NiO stehen.

3.1.2. Vorbehandlung der Katalysatoren

Die Vorbehandlung der Proben wurde statisch durchgeführt. Alle Katalysatoren wurden eine Stunde lang im Vakuum ($<10^{-4}$ torr) bei 770 K ausgeheizt. Nach jeder thermischen Behandlung in einer oxidierenden, reduzierenden oder sulfidierenden Gasatmosphäre wurde der Katalysator im Vakuum abgekühlt und bei Raumtemperatur mit Stickstoff versetzt.

Zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen wurde Al_2O_3 und die Molybdat-Katalysatoren zwei Stunden lang in 600 torr Sauerstoff bei 770 K behandelt. Zur Vergiftung der Lewis-sauren Zentren wurde das oxidativ vorbehandelte Aluminiumoxid eine Stunde lang mit Pyridin bei Raumtemperatur behandelt. Anschließend wurde 30 Minuten lang im Vakuum bei 550 K ausgeheizt.

Die Reduktion des nichtpromotierten und des mit Nickel-promotierten Molybdat-Katalysators erfolgte nach einer einstündigen Sauerstoff-Behandlung 2 Stunden lang in 600 torr Wasserstoff bei 770 K.

Die Schwefelung des während einer Stunde in Sauerstoff vorbehandelten Molybdat-Katalysators wurde eine Stunde lang mit 600 torr eines Gasgemisches $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (9:1 Volumenverhältnis) bei 620 K durchgeführt.

Je nach Vorbehandlung werden die Katalysatoren wie folgt bezeichnet:

Al_2O_3	oxidativ vorbehandeltes Aluminiumoxid
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Py}$	mit Pyridin vergiftetes Aluminiumoxid
Mol2Al-ox.	oxidativ vorbehandelter Molybdat-Katalysator
Mol2Al-red.	reduzierter Molybdat-Katalysator
Mol2Al-sulf.	sulfidierter Molybdat-Katalysator
Ni3Mol2Al-red.	reduzierter mit Nickel-promotierter Molybdat-Katalysator

3.1.3. Herstellung der VO-TPP-Katalysator-Systeme

20 mg VO-TPP ($29 \mu\text{Mol}$) wurden unter 2-stündigem Rückflußkochen in Cyclohexan (600 ml) gelöst. Durch Kontaktieren der dekantierten Porphyrin-Cyclohexanlösung mit 3 g des vorbehandelten Katalysators bei Raumtemperatur findet die Adsorption von VO-TPP statt. Nach kurzem Schütteln entfärbte sich die Porphyrin-Lösung, die anschließend abgefrittet wurde. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff durchgeführt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Der mit der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmte Vanadiumgehalt der VO-TPP-Katalysator-Systeme ist in Tabelle 1 angegeben. Als Standard wurde $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 10\%$.

Tabelle 1 Vanadiumgehalt der Proben in mg pro kg
Katalysator (ppm)

VO-TPP/ Al_2O_3	270
VO-TPP/ Al_2O_3 -Py	250
VO-TPP/Mol2Al-ox.	233
VO-TPP/Mol2Al-red.	247
VO-TPP/Mol2Al-sulf.	163
VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.	268

3.2. In-situ Behandlungen der VO-TPP-Katalysator-Systeme

Die zu untersuchenden Systeme wurden sowohl in einer Raman-Quarz-Zelle als auch in einer Quarzküvette zur Aufnahme von Elektronenspektren thermisch in einer Gasatmosphäre behandelt.

In der Ramanzelle wurden alle Porphyrin-Katalysator-Systeme jeweils eine Stunde lang in einem Wasserstoffstrom bei 370 K, 470 K, 570 K und 670 K behandelt. Die Proben wurden im Gasstrom abgekühlt und 10 Minuten lang mit Argon bei Raumtemperatur gespült. Nach der Wasserstoff-Behandlung wurden die Proben eine Stunde lang in feuchtem Sauerstoff bei 770 K geheizt. Dabei wurde der Sauerstoff bei Raumtemperatur durch eine Waschflasche geleitet, die mit 200 ml destilliertem Wasser gefüllt war.

Das System VO-TPP/MoI₂Al-sulf. wurde jeweils 30 Minuten lang mit einem Gasgemisch H₂/H₂S (9:1 Volumenverhältnis) bei 420 K, 520 K und 620 K behandelt. Nach dem Abkühlen wurde eine Stunde lang mit Argon gespült.

Die Molybdat-Katalysatoren wurden ebenfalls im Gasstrom behandelt. MoI₂Al wurde 2 Stunden lang in Sauerstoff bei 770 K geheizt. Die Reduktion der nichtpromotierten beziehungsweise mit Nickel-promotierten Molybdat-Katalysatoren wurde 2 Stunden lang mit Wasserstoff bei 770 K durchgeführt. Die Schwefelung von MoI₂Al fand eine Stunde lang bei 620 K statt. Alle reduzierten und sulfidierten Proben wurden eine Stunde lang mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K behandelt.

Die beschriebenen thermischen Behandlungen wurden statisch durch Einlassen von 600 torr des jeweils verwendeten Gases in die Quarzküvette zur Aufnahme von Elektronenspektren durchgeführt. Alle 30 Minuten wurde die Küvette evakuiert und mit 600 torr frischem Gas gefüllt. Für eine zweistündige Behandlung wurde das Gas dreimal ausgetauscht. Das Abkühlen der Proben fand im Vakuum statt. Anschließend wurde die Küvette mit Stickstoff gefüllt.

4. Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Der Träger wurde bezüglich seiner BET-Oberfläche, seines Porenvolumens und seiner Porenradienverteilung charakterisiert. Die präparierten Molybdat-Katalysatoren wurden zusätzlich mit Hilfe der Diffusen Reflexionsspektroskopie und der Ramanspektroskopie untersucht. Die Struktur von VO-TPP wurde anhand des Elektronenspektrums, der Raman- und Infrarotaufnahmen analysiert.

4.1. Bimodales γ -Aluminiumoxid

Die BET-Oberfläche und die Porenverteilung mit Durchmessern kleiner als 7.5 nm wurden aus Stickstoff-Adsorptionsmessungen bestimmt (54). Die Quecksilberporosimetrie (55) wurde verwendet um Poren mit Durchmessern größer als 7.5 nm zu analysieren. Nach Dubinin (56) werden Poren mit Durchmessern $d_p < 3$ nm als Mikroporen bezeichnet. Wenn $2 < d_p < 20$ nm beträgt, spricht man von Mesoporen, während die Makroporen $d_p > 20$ nm aufweisen.

In Abbildung 5 sind die Meßkurven zur Bestimmung der Porenverteilung des bimodalen γ -Al₂O₃ wiedergegeben. Daten über die Porenstrukturanalyse des bimodalen Aluminiumoxids sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 die Werte der bimodalen Tonerde angegeben.

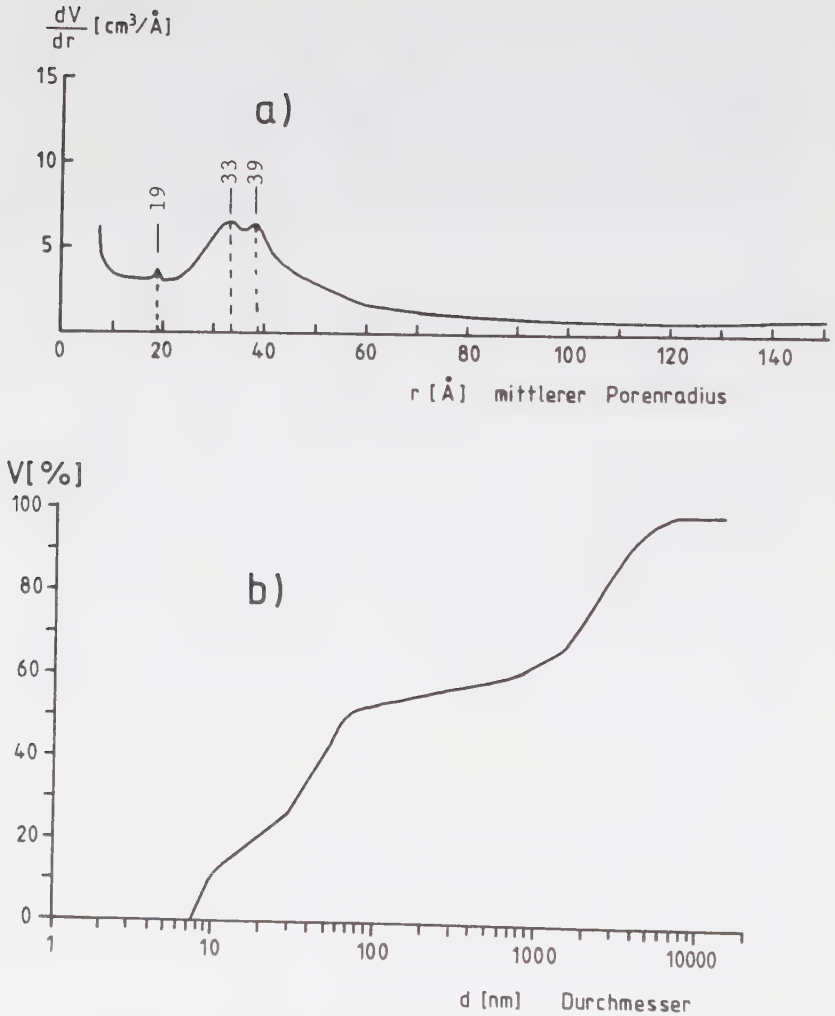


Abb. 5 Porenstrukturanalyse von bimodalem γ -Al₂O₃ nach 14-stündiger Kalzinierung bei 820 K in Luft.
a) Mikroporen; b) Meso- und Makroporen

Tabelle 2 Porenstrukturanalyse von bimodalem γ -Al₂O₃
nach 14-stündiger Kalzinierung bei 820 K in Luft

Durchmesser (nm)	Porenvolumen (ml/g)	Volumen %
1750 - 80	0.18	27.3
80 - 14	0.33	50.0
14 - 7.5	0.15	22.7
7.5 - 5	0.0671	53.6
5 - 4	0.0174	13.9
4 - 3	0.0161	12.9
3 - 2	0.0148	11.8
< 2	0.0098	7.8

Gesamtporenvolumen ohne Berücksichtigung des Zwischenkorn-
volumens = 0.785 ml/g

$$S_{\text{BET}} = 123 \text{ m}^2/\text{g}$$

Tabelle 3 Porenstrukturanalyse der bimodalen Tonerde

Durchmesser (nm)	Porenvolumen (ml/g)	Volumen %
1750 - 80	0.14	31.8
80 - 14	0.25	56.8
14 - 7.5	0.06	13.4
7.5 - 5	0.0436	39.3
5 - 4	0.0291	26.3
4 - 3	0.0193	17.4
3 - 2	0.0140	12.6
< 2	0.0049	4.4

Gesamtporenvolumen ohne Berücksichtigung des Zwischenkorn-
volumens = 0.561 ml/g

$$S_{\text{BET}} = 131 \text{ m}^2/\text{g}$$

4.2. Getragene Molybdat-Katalysatoren

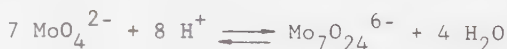
Die Ausbildung einer hochdispersen Molybdatphase ist abhängig vom Träger und den Imprägnierungsbedingungen, wie pH und Konzentration der wäßrigen Ammoniumparamolybdat-Lösung (57,58). Die Oberflächenchemie des Trägeroxids spielt eine entscheidende Rolle in der Wechselwirkung mit der wäßrigen Salzlösung.

Die Oberfläche des Aluminiumoxids ist in wäßriger Umgebung vollkommen hydroxyliert. Die Oberflächenchemie wird größtenteils durch die Ladungsverteilung der Hydroxylgruppen bestimmt, die durch nachstehende Gleichgewichte beschrieben werden kann (59):



Man definiert den isoelektrischen Punkt eines Metalloxids in wäßriger Suspension als den pH-Wert, bei welchem die Hydroxidschicht im Mittel ungeladen ist. Bei niedrigeren pH-Werten wird die Oberfläche im Mittel positiv geladen sein und mit Anionen elektrostatisch wechselwirken können (59-61). Der isoelektrische Punkt des Aluminiumoxids liegt bei pH-Werten zwischen 8 und 9 (59). Hohe Molybdat-Beladungen können somit für $\text{pH} < 8$ erzielt werden.

Der pH bestimmt nicht nur die Beladung des Trägers, sondern auch die Molybdatspezies, die mit der Oberfläche wechselwirkt. In Lösung liegt folgendes pH-abhängiges Gleichgewicht vor (60,62):



Bei niedrigeren pH-Werten wird vorzugsweise das Paramolybdat ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) mit der Aluminiumoxid-Oberfläche elektrostatisch wechselwirken. In starker Verdünnung wird das Gleichgewicht zugunsten der MoO_4^{2-} -Spezies verschoben. Bei $\text{pH} > 8$ liegt in der wäßrigen Lösung nur MoO_4^{2-} vor, während für $2 < \text{pH} < 6$ nur $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ vertreten ist. Im stark sauren Bereich $\text{pH} < 2$ findet man $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ in der Lösung. Der pH einer Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in destilliertem Wasser beträgt 6 (61).

Die Imprägnierung der Molybdat-Katalysatoren wurde bei pH 6 vorgenommen. Das adsorbierte Anion reagiert während des Trocknungs- und Kalzinierungsprozesses mit dem Träger. Die Bindung des Molybdats an den Träger erfolgt über einen Anionenaustausch-Mechanismus (58). Durch die Porenfüll-Methode entsteht keine gleichmäßig verteilte Molybdat-Monoschicht (63). Die niederenergetische Ionenstreuung, die Raman- und die Diffuse Reflexionsspektroskopie wurden eingesetzt um die Oberflächenstruktur von Molybdat-Katalysatoren zu untersuchen (64). Es wurde gezeigt, daß bei Temperaturen < 770 K die Molybdat-Oberflächenschicht inhomogen ist. Sie besteht wahrscheinlich aus "Flecken" von Kanten-verknüpften MoO_6 -Schichten. Diese oktaedrische Struktur findet man bei Poly- und Heteromolybdaten. Neben diesen Molybdat-"Flecken" besteht die Oberfläche aus unbedecktem Aluminiumoxid (64). Vogdt et al. (65) haben $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit der Methode der zeitdifferentiellen Winkelkorrelation untersucht und beschreiben die Molybdatschicht als nicht einheitlich. Polymolybdat-Inseln sollen die Aluminiumoxid-Oberfläche teilweise bedecken.

Es wurde festgestellt, daß durch einen zweiten Imprägnierungsschritt mit wäßriger $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine Reorganisation und eine bessere Spreitung der polymeren Molybdatphase erreicht wird. (66). Der Einsatz der Gleichgewichts-Adsorptionsmethode einer verdünnten, wäßrigen Paramolybdat-Lösung zur Herstellung der Katalysatoren kann nicht zur Ausbildung

einer "idealen" Monoschicht führen. Es wurden Inseln von Polymolybdat-Clustern, die an den Träger gebunden sind und die Tiefe von etwa zwei Schichten erreichen können, als Oberflächenstruktur des Molybdat-Katalysators vorgeschlagen (67).

In Abbildung 6 und 7 sind die Meßkurven zur Bestimmung der Porenradienverteilung von bimodalem Mol2Al beziehungsweise von bimodalem Ni3Mol2Al wiedergegeben. In den Tabellen 4 und 5 sind Daten über die Textur des kalzinierten Mol2Al und Ni3Mol2Al aufgeführt. Die BET-Oberfläche von Mol2Al ist um $25 \text{ m}^2/\text{g}$ geringer als die des Trägers. Ni3Mol2Al hat eine um $21 \text{ m}^2/\text{g}$ kleinere BET-Oberfläche als das Aluminiumoxid. Die Porenradienverteilung ist nach der Imprägnierung und anschließender thermischer Behandlung annähernd gleich geblieben.

Es wurden somit Katalysatoren mit großer Oberfläche und einem großen Anteil an Meso- und Makroporen hergestellt, die für die Adsorption großer Moleküle, wie Porphyrine geeignet sind.

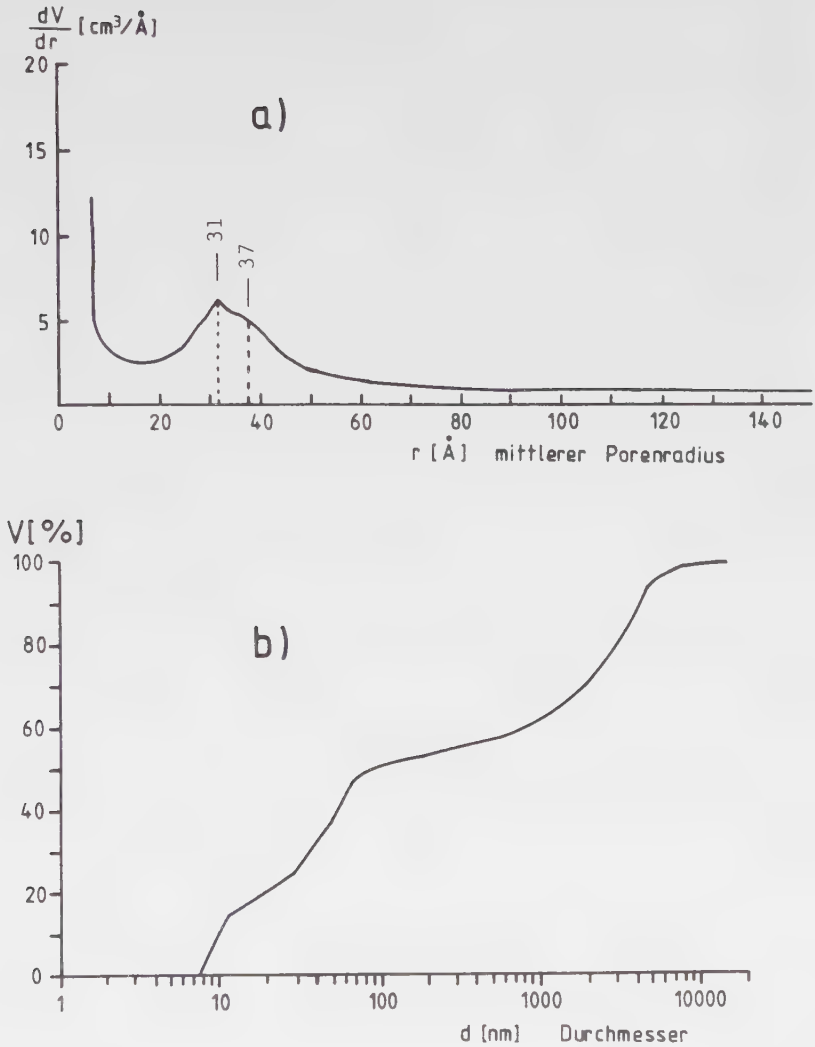


Abb. 6 Porenstrukturanalyse von bimodalem Mol2Al nach 2-stündiger Kalzinierung bei 770 K in Luft.

a) Mikroporen; b) Meso- und Makroporen

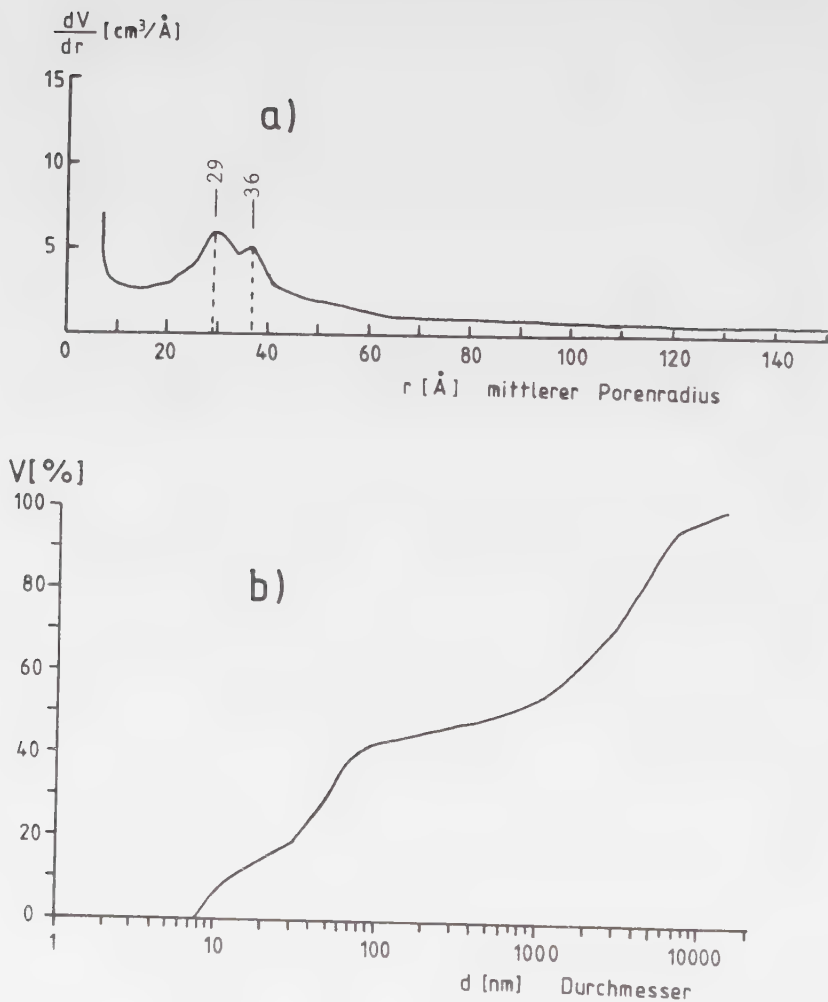


Abb. 7 Porenstrukturanalyse von bimodalem $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ nach 2-stündiger Kalzinierung bei 770 K in Luft.
a) Mikroporen; b) Meso- und Makroporen

Tabelle 4 Porenstrukturanalyse von bimodalem Mo_2Al nach 2-stündiger Kalzinierung bei 770 K in Luft

Durchmesser (nm)	Porenvolumen (ml/g)	Volumen %
1750 - 80	0.17	27.1
80 - 14	0.3	47.6
14 - 7.5	0.16	25.3
7.5 - 5	0.0573	53.4
5 - 4	0.0149	13.9
4 - 3	0.0116	10.8
3 - 2	0.0119	11.1
< 2	0.0117	10.8

Gesamtporenvolumen ohne Berücksichtigung des Zwischenkornvolumens = 0.737 ml/g

$$S_{\text{BET}} = 98 \text{ m}^2/\text{g}$$

Tabelle 5 Porenstrukturanalyse von bimodalem $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ nach 2-stündiger Kalzinierung bei 770 K in Luft

Durchmesser (nm)	Porenvolumen (ml/g)	Volumen %
1750 - 80	0.18	33.3
80 - 14	0.26	48.2
14 - 7.5	0.1	18.5
7.5 - 5	0.0457	53.9
5 - 4	0.0134	15.8
4 - 3	0.0096	11.3
3 - 2	0.0089	10.5
< 2	0.0072	8.5

Gesamtporenvolumen ohne Berücksichtigung des Zwischenkornvolumens = 0.625 ml/g

$$S_{\text{BET}} = 102 \text{ m}^2/\text{g}$$

4.2.1. Ramanspektren

Zur Identifizierung der Molybdatspezies, die mit Al_2O_3 elektrostatisch während des Imprägnierschrittes wechselwirkt, wurde die nasse Probe nach einer Einwirkdauer der Lösung von 16 Stunden mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht. Anschließend wurde der Katalysator bei 390 K getrocknet und bei 770 K kalziniert und nach jeder Behandlung ramanspektroskopisch untersucht.

Die Spektren sind in Abbildung 8 dargestellt, in Tabelle 6 sind die ermittelten Bandenpositionen zusammengestellt.

Die Molybdat-Katalysatoren wurden vorbehandelt und anschließend mit der Porphyrin-Lösung versetzt. Ein wichtiger Schritt in der Identifizierung des Adsorptionsmechanismus von VO-TPP setzt die Strukturaufklärung des Katalysators voraus. In den Abbildungen 9, 10 und 11 sind die Ramanspektren der thermisch behandelten Katalysatoren zu sehen. Die Lage der Ramanbanden der Katalysatoren sowie einiger Referenzverbindungen sind in den Tabellen 7, 8 und 9 aufgeführt.

4.2.2. Diskussion der Ramanspektren

Die genaue Zuordnung der Ramanbanden der Molybdat-Katalysatoren ist dadurch erschwert, daß eine Normalkoordinatenanalyse der Oberflächenspezies praktisch unmöglich ist. Man ist auf den Vergleich mit Molekülverbindungen bekannter Struktur in festem Zustand oder in Lösung angewiesen. Eine eindeutige Bandenzuordnung dieser Molybdänverbindungen ist kaum möglich, da die Schwingungsfrequenzen der endständigen und verbrückten Mo-O-Gruppen stark von der Bindungslänge und der Bindungsordnung abhängig sind (68). Die Streckschwingungen

Tabelle 6 Ramanspektren des Mol2Al-Katalysators im nassen, getrockneten und kalzinieren Zustand und des kalzinieren Ni3Mol2Al-Katalysators.

Ramanbanden /cm⁻¹

Mol2Al

-295K	941 sst	900 st	571 ss	351 s	219 m	139 s	108 s
-390K	951 m, br				227 s		110 ss
-770K	995 s	960 st, br	819 st	290 s	220 s	140 m	

Ni3Mol2Al

-770K	960 sst	860 m, br	371 s, br	229 s, br			
-------	---------	-----------	-----------	-----------	--	--	--

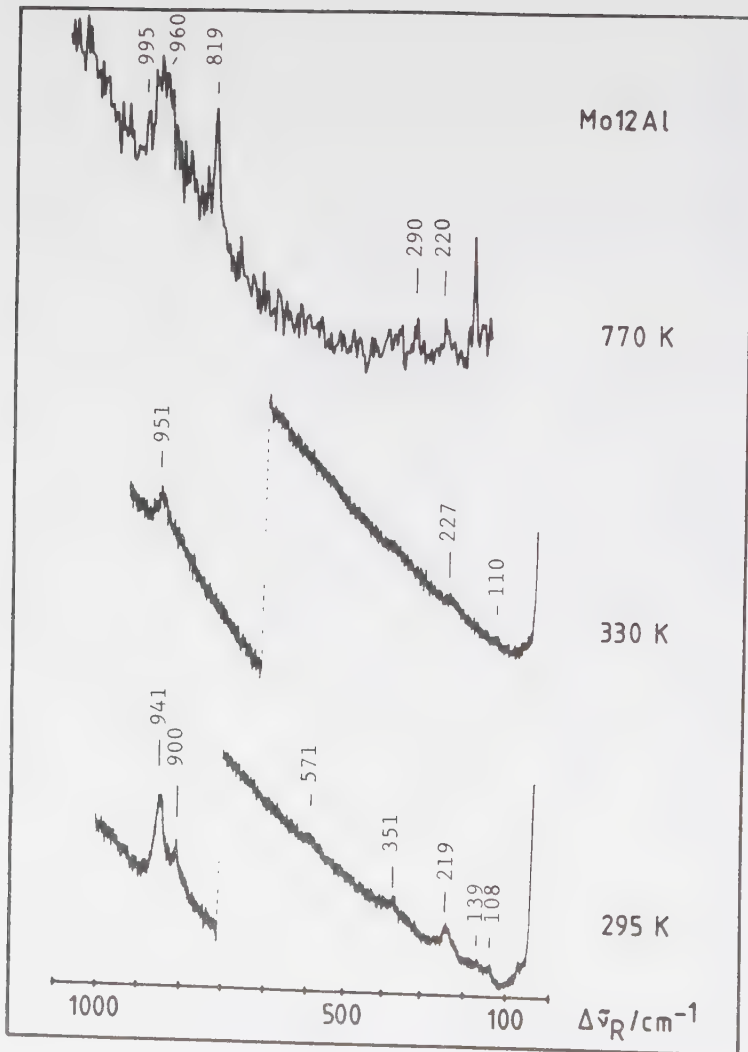


Abb. 8 Ramanspektren des Mo12Al-Katalysators im nassen, trockenen und kalzinierten Zustand

dieser Gruppen können überlappen (68). Anhand einiger Arbeiten (68-70) können 5 Frequenzbereiche der Mo-O-Schwingungen betrachtet werden:

Zuordnung der Schwingungen	Frequenzbereich/cm ⁻¹
symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen der Mo=O-Gruppen	900-1100
Deformationsschwingungen der Mo=O-Gruppen	310- 400
antisymmetrische Streckschwingungen der Mo-O-Mo-Gruppen	700- 850
symmetrische Streckschwingungen der Mo-O-Mo-Gruppen	500- 650
Deformationsschwingungen der Mo-O-Mo-Gruppen	> 200

Die Koordination des Molybdäns kann durch Vergleich mit Verbindungen bekannter Struktur bestimmt werden. So weist das tetraedrische Molybdat ein anderes Ramanspektrum als das oktaedrische Paramolybdat auf (Tabelle 7). Auf der Oberfläche werden meist verzerrte Strukturen ausgebildet, was mit Verbreiterungen der Ramanbanden verbunden ist.

4.2.2.1. Oxidierter Mo₂Al-Katalysator

Im Ramanspektrum des nassen Mo₂Al-Katalysators treten intensive Banden bei 941, 900 und 219 cm⁻¹ sowie schwache Banden bei 571, 351, 139 und 108 cm⁻¹ auf (Tabelle 6). Durch Vergleich mit Mo₇O₂₄⁶⁻ in wäßriger Lösung (Tabelle 7) erkennt man, daß die Molybdat Spezies, die mit der Oberfläche wechselwirkt, Paramolybdat ist.

Nach dem Trocknen verschiebt sich die hochfrequente Ramanbande zu 951 cm⁻¹. Man kann noch zwei schwache Banden bei 227 und 110 cm⁻¹ beobachten. Eine Verschiebung der Streckschwingung der Mo=O-Gruppen zu höheren Frequenzen kann durch die Bindung des Molybdats an den Träger bewirkt werden.

Nach der Kalzinierung erkennt man im Ramanspektrum neben Banden der Volumenphase MoO₃ (995, 819, 290 cm⁻¹) eine breite Bande um 960 cm⁻¹, eine schwache Bande um 220 cm⁻¹ und eine scharfe Bande bei 140 cm⁻¹ (Tabelle 6). Die Streckschwingung der Mo=O-Gruppen ist zu höheren Frequenzen verschoben. Dies kann als Folge der Zunahme des Polymerisationsgrades betrachtet werden (69). So liegt die Schwingung des Mo₇O₂₄⁶⁻ in Lösung bei 943 cm⁻¹ und des Mo₈O₂₆⁴⁻ bei 965 cm⁻¹ (69). Da die Bande breit ist, kann man keine Zuordnung der einzelnen Schwingungen durchführen. Die schwache Bande bei 220 cm⁻¹ wird der Deformationsschwingung der Mo-O-Mo-Gruppen zugeordnet. Es kann somit behauptet werden, daß sich bei höheren Temperaturen polymere Molybdat-Oberflächenspezies ausbilden (58).

Die Ramanspektren, die die Herstellung des Mo₂Al-Katalysators wiedergeben, beinhalten folgendes Modell:

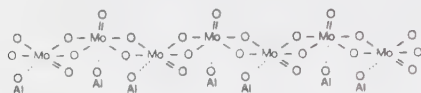
Das Heptamolybdat aus der Lösung wechselwirkt elektrostatisch mit der Aluminiumoxid-Oberfläche. Diese Aussage wird

Tabelle 7 Ramanbanden des getragenen und thermisch behandelten Mol2Al-Katalysators sowie einiger Referenzverbindungen.

	Ramanbanden/cm ⁻¹			
Mol2Al				
-770K, Luft	995 s	960 st,br	819 st	290 s 140 m 220 s
-770K, O ₂ trocken	998 st	970 m	820 sst	665 m
			380 s	290 st 160 m
			338 s	245 m 130 m
				118 m
-1) 670K, H ₂ 2) 770K, O ₂ -H ₂ O		985 st	855 st	330 ss 220 s,br 145 m
MoO ₃ (71)	996 sst	820 sst	667 m	380 s 292 m 199 s 367 s 284 st 158 st 337 m 247 s 129 st 218 s 117 st
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ (72)		938 sst	895 m	359 s 218 m
MoO ₄ ²⁻ (72)			896 sst 846 s	318 m

auch durch die Ergebnisse der Messungen mit der Methode der zeitdifferentiellen Winkelkorrelation bestätigt (65). Während des Trocknungs- und Kalzinierungsprozesses findet die Bindung des Paramolybdates an den Träger über einen Anionenaustausch-Mechanismus statt. Nach der Kalzinierung ist die Oberfläche nicht mit einer "idealen" Monoschicht bedeckt, sondern bildet wahrscheinlich Polymolybdat-Inseln aus. Diese Inseln bewahren die Struktur des Paramolybdates, bestehen somit aus Kanten-verknüpften MoO_6 -Oktaedern, die durch die Bindung an den Träger verzerrt sind.

Die Polymolybdat-Inseln können wie folgt dargestellt werden:



Struktur 1

Aus den geschilderten Befunden und der Information aus der Literatur kommt man zu folgendem Bild: Die Mo_2Al -Katalysator-Oberfläche ist heterogen. Neben der Polymolybdat-spezies findet man die Volumenphase MoO_3 und Molybdän-freies Aluminiumoxid.

Wird Mo_2Al mit trockenem Sauerstoff bei 770 K behandelt, so kann man aus dem Ramanspektrum entnehmen, daß der Anteil an MoO_3 zunimmt (Abbildung 9, Tabelle 7). Die Streckschwingung der Mo=O -Gruppen wird zu 970 cm^{-1} verschoben.

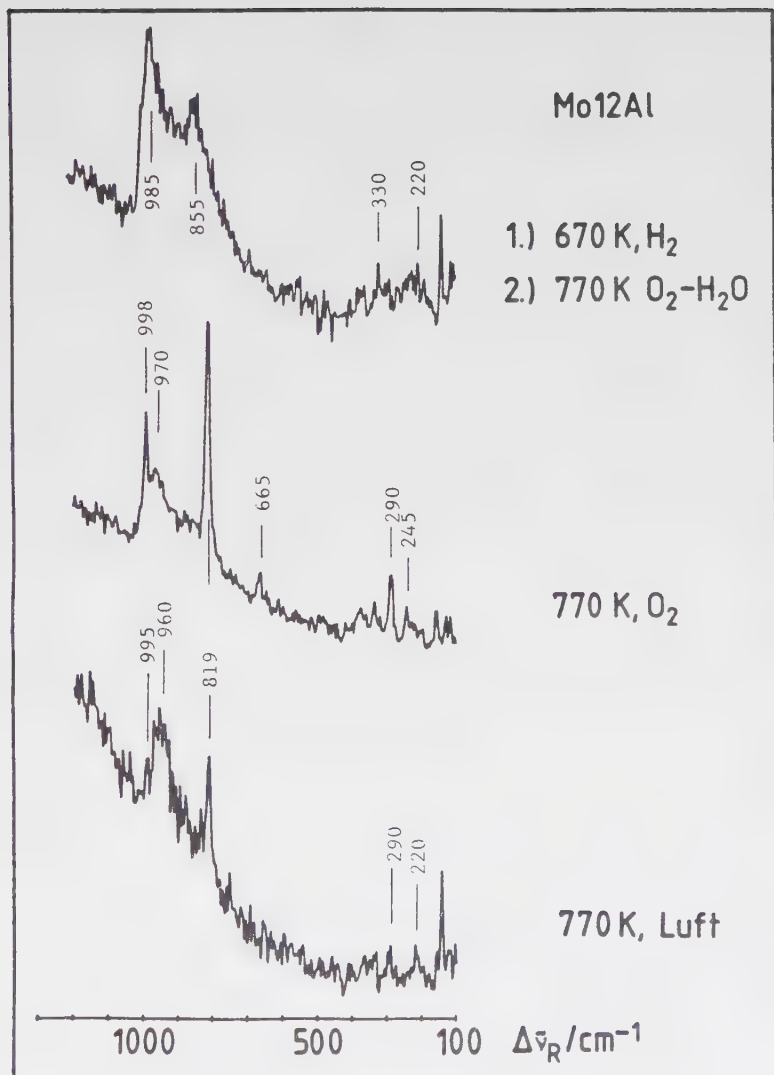


Abb. 9 Ramanspektren des unterschiedlich thermisch behandelten Mo12Al-Katalysators

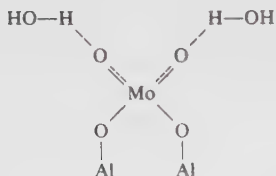
4.2.2.2. Reduzierter Mol2Al-Katalysator

Trotz Spektrenakkumulation blieb der Einsatz der Ramanspektroskopie für den reduzierten Mol2Al-Katalysator erfolglos.

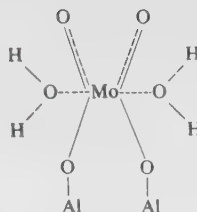
Wird Mol2Al bei 670 K in Wasserstoff reduziert und anschließend mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K versetzt, so erhält man ein Ramanspektrum, das einer hochdispersen Molybdat-schicht zugeschrieben werden kann (58). Die hochfrequente Bande liegt bei 985 cm^{-1} , zusätzlich tritt eine intensive Bande bei 855 cm^{-1} auf. Diese Ramanlinie wird Mo-O-Mo-Brücken der Oberflächen-Polymerphase zugeschrieben und entspricht der antisymmetrischen Streckschwingung der verbrückten Mo-O-Gruppen (71). Die schwache Bande bei 330 cm^{-1} kann der Deformationsschwingung der endständigen Mo-O-Gruppen zugeordnet werden. Die Bande bei 220 cm^{-1} entspricht der Deformationsschwingung der verbrückten Mo-O-Gruppen.

Durch Reduktion der Molybdatphase und anschließender Kalzinierung in feuchtem Sauerstoff wird eine Redisperion von MoO_3 erreicht. Eine bessere Spreitung von Mol2Al wurde auch durch Wiederanfeuchten der Probe und anschließendem Kalzinieren bei 770 K in Luft beobachtet (71). Die vorausgehende Reduktion des Katalysators ist somit für die Redisperion nicht unbedingt erforderlich. Die beschriebenen Behandlungen von Mol2Al weisen darauf hin, daß Wasser einen Einfluß auf die Oberflächenstruktur der Molybdatphase hat. In Abwesenheit von Wasser erkennt man eine eindeutige Verschiebung der Streckschwingung der Mo=O-Gruppen zu höheren Frequenzen. Diese Schwingung ist charakteristisch für kondensierte, verzerrte Molybdat-Oktaeder (58). Eine Frequenzerhöhung kann durch eine höhere Bindungsordnung oder eine kürzere Bindungslänge hervorgerufen werden. Der Effekt von Wasser auf die Molybdatphase wurde durch Anlagerung an endständige Mo=O-Gruppen oder an das Molybdän einer zum Beispiel tetra-

edrischen Spezies erklärt (72,73). Dabei könnten folgende Strukturen ausgebildet werden:

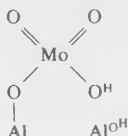


Struktur 2



Struktur 3

Ein drittes Modell (73) beinhaltet die Wechselwirkung des Wassers mit den Mo-O-Al-Bindungen. Durch Hydrolyse würde folgende Spezies gebildet werden:



Struktur 4

In Luft oder in feuchtem Sauerstoff wird der Doppelbindungscharakter der Mo=O-Gruppen durch Wechselwirkung mit Wasser geschwächt. Dies kann durch die niederfrequente Streckschwingung belegt werden (960 cm^{-1}). Während des Kalzinierens in trockenem Sauerstoff wird das Wasser entfernt und so der π -Bindungscharakter zwischen Molybdän und Sauerstoff erhöht. Dieser Effekt kann an der Frequenzerhöhung (970 cm^{-1}) beobachtet werden. Bei der Behandlung in trockenem Sauerstoff wird zusätzlich MoO_3 gebildet. Es muß also zur Spal-

tung von Mo-O-Mo-Brücken und zur Loslösung vom Aluminiumoxid kommen. Bei der Kalzinierung von $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht MoO_3 . Man kann sich vorstellen, daß auf der Katalysator-Oberfläche ein Teil der Polymolybdat-Inseln, die etwa 7 Molybdänatome enthalten, zerstört wird und dabei MoO_3 entsteht. Die erhöhte Dispersion in Gegenwart von Wasser kann man sich durch die Bildung einer leicht kondensierbaren Spezies, wie zum Beispiel Struktur 3, vorstellen.

Eine Erklärung der Dispersion von MoO_3 in Gegenwart von Wasser könnte die Reaktion von Molybdäntrioxid mit Wasserdampf unter Ausbildung der gasförmigen Verbindung $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ sein (74). Wird MoO_3 mit Sauerstoff, der 66 Volumenprozent Wasserdampf enthält, behandelt, so ist seine Flüchtigkeit bei Atmosphärendruck und zwischen 870-970 K achtmal höher als ohne Wasserdampf (75). Gasförmiges $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ wurde zur Herstellung von Molybdat-Katalysatoren mit Monoschichtstruktur erfolgreich eingesetzt (76). Fransen et al. (76) weisen darauf hin, daß bei der Adsorption aus der Gasphase keine Al-OH-Gruppen im Infraroten detektiert werden konnten. Bei der Herstellung aus der Lösung konnte keine mit Molybdatspezies einheitlich bedeckte Oberfläche erhalten werden. Man kann sich vorstellen, daß in feuchtem Sauerstoff bei 770 K $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ entsteht, das mit dem Träger wechselwirkt und eine polymere Phase ausbildet. Das Molybdän-Oxihydroxid kann als nichtlineare Kette $(\text{MoO}_2(\text{OH})_2)_n$ vorkommen (74), weist somit Kondensationstendenz auf.

Die Koordination von Wasser an den reduzierten Mo_2Al -Katalysator kann man sich leicht vorstellen, da durch Reduktion die Bildung von Sauerstoff-Anionenleerstellen postuliert wird (77). Die hohe Frequenz der Streckschwingung bei 985 cm^{-1} könnte auf eine bessere Spreitung der Molybdatphase als Folge eines höheren Polymerisationsgrades zurückzuführen sein.

4.2.2.3. Sulfidierter Mol2Al-Katalysator

Die Strukturaufklärung des geschwefelten Katalysators mit Hilfe der Ramanspektroskopie ist nur unter großem experimentellem Aufwand möglich. Die sulfidierten Proben sind schwarz und wegen ihres hohen Absorptionsvermögens ist die Intensität des Ramanstreulichts klein. Da Veränderungen im Strahl stattfinden können, muß die Substanz öfters durch eine neue Probe ersetzt werden.

Die Herstellung und die Charakterisierung eines auf Aluminiumoxid adsorbierten Molybdänoxisulfids sollte die Identifizierung der sulfidierten Oberflächen-Spezies erleichtern.

4.2.2.3.1. Ramanspektren

Durch Spektrenakkumulation konnte ein Ramanspektrum (Abbildung 10) des sulfidierten Mol2Al-Katalysators erhalten werden. Dieses ist durch eine scharfe, intensive Bande bei 405 cm^{-1} , eine weniger intensive bei 372 cm^{-1} und zwei ver-
tauschte Banden bei 210 cm^{-1} und bei 150 cm^{-1} gekennzeichnet. In Tabelle 8 sind Spektren einiger Referenzverbindungen, die eine Zuordnung der Ramanlinien erleichtern sollen, zusammengestellt.

Die Banden bei 405 cm^{-1} und 372 cm^{-1} kann man MoS_2 zuordnen. Die Entstehung von MoS_2 kann einerseits auf die Sulfidierung der Polymolybdat-Inseln andererseits auf die Schwefelung von MoO_3 zurückgeführt werden. Arnoldy et al. (83) haben beobachtet, daß bei Sulfidierungstemperaturen unterhalb 500 K Oxisulfid-Spezies durch Sauerstoff-Schwefel-Austausch in der Polymolybdatphase gebildet werden. Da sie keinen Wasserstoffverbrauch feststellen konnten, haben sie die Reduktion der Molybdatspezies auf die Spaltung von Mo^{6+} -S-Bin-

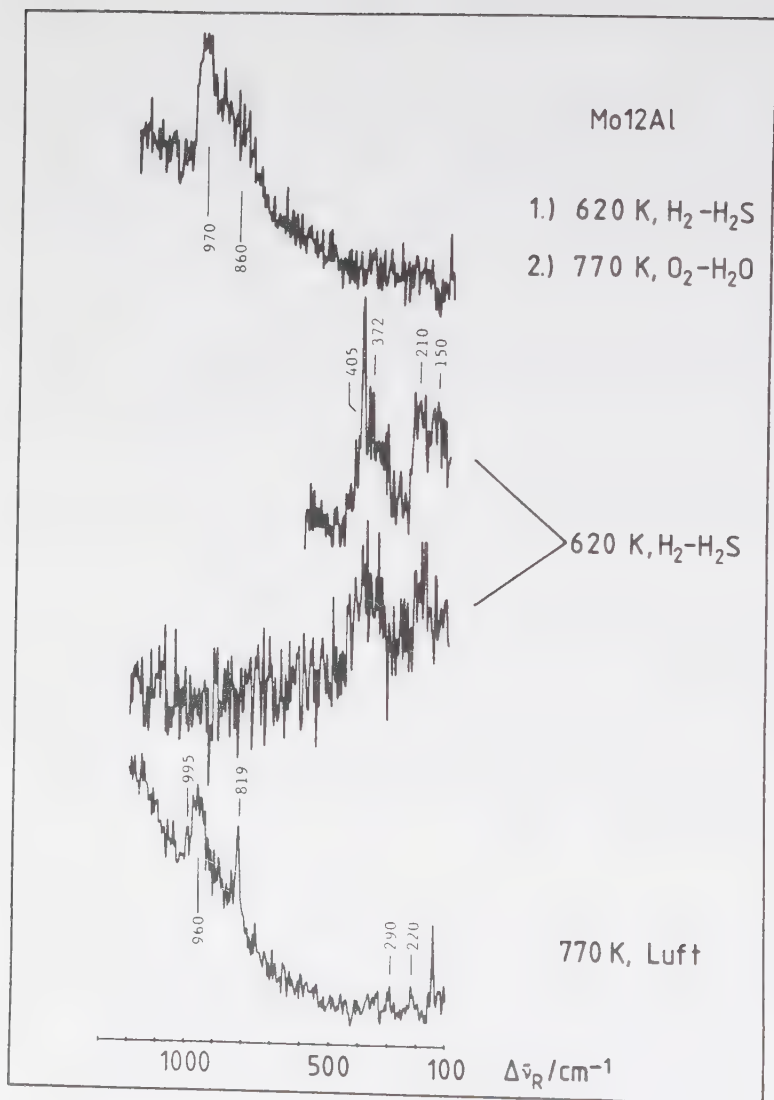


Abb.10 Ramanspektren des sulfidierten und regenerierten Mo12Al-Katalysators

Tabelle 8 Ramanbanden des sulfidierten und anschließend oxidierten Mol2Al-Katalysators sowie einiger Referenzverbindungen.

Mol2Al		Ramanbanden/cm ⁻¹			
-620K, H ₂ -H ₂ S		405 sst	372 st	210 s, br	150 s, br
-1) 670K, H ₂ -H ₂ S 2) 770K, O ₂ -H ₂ O	970 st	860 m, br			
MoS ₂	(88)	409 sst	384 st		
MoS ₃	(87)	528	431	317	215
K ₂ MoO ₃ S	(73)	860 m	475 st	335 s	245 st
		835 m		320 s	
(NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂	(90)	835 st	501 sst	467 sst	310 st
		802 m			285 m
					260 m
					247 m
Cs ₂ MoOS ₃	(91)	860 st	474 sst	467 sst	260 m
					195 st
					175 st
(NH ₄) ₂ MoS ₄	(91)	478 sst	459 sst		194 m
					176 sst

dungen zurückgeführt, wobei elementarer Schwefel, Mo^{5+} - und Mo^{4+} -Spezies gebildet werden. Wird bei Temperaturen oberhalb von 500 K sulfidiert, so konnten Arnoldy et al. (83) einen Wasserstoffverbrauch messen. Dieser ist wahrscheinlich für ein Fortschreiten der Reduktion der Molybdat-spezies verantwortlich. Bei diesen Temperaturen entsteht eine MoS_2 -Phase durch Zersetzung der Polymolybdat-Oxisulfid-Spezies. Der Zerfall von Dithiomolybdaten, die durch Sulfidierung auf der Oberfläche auftreten können, bei Temperaturen zwischen 523 K und 623 K in Molybdändisulfid unter Bildung von Schwefelradikalen wurde von Konings et al. (84) mit der in-situ-ESR-Spektroskopie nachgewiesen.

Als Mechanismus der Schwefelung von MoO_3 in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre wurde von Gachet et al. (85) die Reduktion zu MoO_2 mit anschließender Sulfidierung von MoO_2 zu MoS_2 vorgeschlagen.

Nicht eindeutig ist die Zuordnung der Banden bei 210 cm^{-1} und bei 150 cm^{-1} im Ramanspektrum des sulfidierten Mo_2Al -Katalysators. MoS_3 hat eine Bande bei 215 cm^{-1} (79). Die Schwingungen der Molybdän-Oxisulfide unterhalb von 200 cm^{-1} werden S-Mo-S-Deformationsschwingungen zugeschrieben (81,82). Die Deformationsschwingungen der O-Mo-S-Gruppen liegen für Ammoniumdithiomolybdat bei 285, 260 und 247 cm^{-1} (81). Die Bande bei 210 cm^{-1} liegt im Bereich der Mo-O-Mo-Deformationsschwingungen, die bei Polymolybdaten auftritt. Schrader et al. (86) schreiben eine breite Bande um 225 cm^{-1} der Wechselwirkung eines Metallsulfids mit dem Träger zu, wobei eine Metall-Sauerstoff-Bindung involviert ist. Die Bande bei 150 cm^{-1} wurde verbrückten Mo-O-Gruppen in teilweise sulfidierten Polymolybdat-spezies zugeordnet (86). Die Entstehung von Molybdat-Oxisulfiden auf der Katalysator Oberfläche wurde unter milden Bedingungen im Ramanspektrum detektiert (86) und durch die Temperatur-Programmierte-Sulfidierung nachgewiesen (83).

Ausgehend von der oxidischen Vorstufe kann man die Struktur des sulfidierten Mol2Al-Katalysators wie folgt beschreiben: Neben Molybdän-freiem Aluminiumoxid befindet sich MoS_2 auf der Katalysator-Oberfläche. MoS_2 kann sich durch Schwefelung von MoO_3 und durch O-S-Austausch in den Polymolybdat-Inseln ausbilden. Dieser Austausch muß nicht vollständig sein. Die schwache Ramanbande bei 150 cm^{-1} weist darauf hin, daß auch teilweise sulfidierte Polymolybdat-Spezies auf der Katalysator-Oberfläche vertreten sind.

Durch Reoxidation des sulfidierten Mol2Al-Katalysators in einem feuchten Sauerstoff-Strom bei 770 K erhält man ein Ramanspektrum, das einer hochdispersen Polymolybdatphase entspricht (Abbildung 10, Tabelle 8). Da der sulfidierte Mol2Al-Katalysator genau wie der reduzierte Anionenleerstellen aufweist (7) kann sich Wasser leicht anlagern und durch Kondensation für eine bessere Spreitung sorgen.

4.2.2.3.2. Modellsystem

Zur Strukturaufklärung des geschwefelten Molybdat-Katalysators wurde versucht Ammoniumdithiomolybdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ adsorbiert auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Modellsystem herzustellen.

Als Arbeitshypothese diene ein Adsorptionsmechanismus des Dithiomolybdats, der einen Anionenaustausch mit den basischen Hydroxylgruppen des Aluminiumoxids enthält. Das Dithiomolybdat würde somit über den Sauerstoff an die Al_2O_3 -Oberfläche gebunden sein und über freie Mo-S-Gruppen verfügen. In der Literatur findet man Arbeiten (83,86), die Molybdat-Oxisulfid-Spezies auf Molybdat-Katalysatoren bei Sulfidierungstemperaturen unterhalb 500 K nachweisen.

Die Herstellung und die Charakterisierung der Ausgangsverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ und des $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems ist mit Schwierigkeiten verbunden.

So entspricht zwar das Elektronenspektrum der wäßrigen Lösung des nach Vorschrift (87) präparierten Dithiomolybdats dem in der Literatur angegebenen Spektrum (88). Das Ramanspektrum dagegen unterscheidet sich von den Literaturwerten (81,89). Diese Unterschiede konnten nicht gedeutet werden.

Berücksichtigt man, daß der isoelektrische Punkt von γ -Aluminiumoxid bei pH-Werten zwischen 8 und 9 liegt (59), so müßte man die Imprägnierung aus Lösungen mit einem $\text{pH} < 8$ durchführen (siehe Kap. 4.2.). Die Thiomolybdate sind aber nur in alkalischer Lösung stabil (90).

Die Adsorptionsversuche wurden bei pH 6 und bei pH 11 durchgeführt. Unabhängig vom pH der Imprägnierlösung wurden identische Spektren erhalten. Die Raman- und die Elektronenspektren des präparierten Dithiomolybdats adsorbiert auf Aluminiumoxid weichen von jenen des nichtadsorbierten $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ erheblich ab. Es konnte auch keine Ähnlichkeit mit den Spektren anderer Thiomolybdate (82,88) festgestellt werden. Die Spektren weisen somit auf eine Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ bei der Wechselwirkung mit Aluminiumoxid hin. Eine Charakterisierung der entstandenen Produkte war jedoch nicht möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Adsorption aus wäßriger Lösung keine Dithiomolybdat-Oberflächenspezies gebildet wird.

4.2.2.4. Ni₃Mo₁₂Al

Nach der Kalzinierung des Molybdat-Katalysators wird die Probe mit einer Ni(NO₃)₂-Lösung, die dem Porenvolumen entspricht, angefeuchtet, getrocknet und kalziniert. Der kalzinierte Ni₃Mo₁₂Al-Katalysator weist Banden auf, die einer polymeren Molybdat-Oberflächenphase zugeschrieben werden können. Bei 960 cm⁻¹ tritt die Streckschwingung der endständigen Mo-O-Gruppen auf, die charakteristisch für Polymolybdate ist. Die breite Bande um 860 cm⁻¹ wird den antisymmetrischen Mo-O-Mo-Streckschwingungen in verzerrt-oktaedrischer Sauerstoff-Umgebung zugeordnet, die eine starke Wechselwirkung der Polymolybdate mit Aluminiumoxid beinhaltet (64,71,91,92). Die Ramanlinie bei 229 cm⁻¹ entspricht Mo-O-Mo-Deformationsschwingungen, während die Bande bei 371 cm⁻¹ Biegeschwingungen der Mo=O-Gruppen zugeschrieben wurde (Tabelle 6). Es konnte kein MoO₃ detektiert werden. Dies zeigt, daß Ni²⁺-Ionen mit der Molybdatphase wechselwirken und eine gute Spreitung bewirken. Als Oberflächenstruktur wurde von einigen Autoren (64,66,71,92) ein Nickel-Heteropolymolybdat postuliert, das durch Reaktion von Ni²⁺-Ionen mit der Polymolybdatphase und mit dem "freien" MoO₃ entsteht. Das Nickel-Heteropolymolybdat besteht aus Kanten-verknüpften MoO₆-Oktaedern. Die Ni²⁺-Ionen nehmen oktaedrische Plätze ein. Durch Wechselwirkung mit dem Träger werden die Oktaeder stark verzerrt (64).

Das Ramanspektrum des Ni₃Mo₁₂Al-Katalysators deutet an, daß Ni²⁺-Ionen entweder in der Polymolybdatphase und/oder in der Spinell-Matrix des Aluminiumoxids lokalisiert sind (71,92). Diese Verteilung ist abhängig von der Imprägnierungsreihenfolge, der Kalzinierungstemperatur und -zeit. Ni²⁺-Ionen dringen in die Träger-Matrix ein, wenn vor der Belegung mit Molybdat mit einer Ni(NO₃)₂-Lösung imprägniert wird, wenn

die Kalzinierungstemperatur >773 K ist und die Kalzinierungszeit bei 773 K steigt (71,92).

Nach der Behandlung des $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators mit trockenem Sauerstoff bei 770 K erhält man ein verändertes Ramanspektrum (Abbildung 11). Eine scharfe Bande bei 958 cm^{-1} mit einer Schulter bei 945 cm^{-1} , eine Bande bei 895 cm^{-1} und 350 cm^{-1} können einer $\alpha\text{-NiMoO}_4$ -Phase zugeschrieben werden (94). In dieser Phase befindet sich Molybdän in einer tetraedrischen Sauerstoff-Umgebung, während die Nickelionen oktaedrische Plätze einnehmen (94). Die $\alpha\text{-NiMoO}_4$ -Spezies wurde bei Molybdat-Katalysatoren mit hohem Nickelgehalt (7.2% NiO) detektiert (94). Im Ramanspektrum des mit trockenem Sauerstoff behandelten Katalysators erkennt man noch eine breite Bande um 850 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 240 cm^{-1} (Tabelle 9). Diese Ramanlinien deuten die Bildung einer polymeren Molybdatphase an. Die Bande bei 990 cm^{-1} kann nicht eindeutig zugeordnet werden. "Freies" MoO_3 weist eine Bande bei 996 cm^{-1} auf. Bei 820 cm^{-1} kann keine scharfe Bande erkannt werden, so daß die Bildung von MoO_3 nicht eindeutig ist. Wie bei der Behandlung des Mo_{12}Al -Katalysators mit trockenem Sauerstoff beobachtet man bei dem Nickel-promotierten Molybdat-Katalysator eine Zerstörung der polymeren Oberflächenstruktur und die Entstehung von Verbindungen, wie MoO_3 und $\alpha\text{-NiMoO}_4$.

Eine Behandlung des reduzierten $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators mit feuchtem Sauerstoff führt zur Dispersion der Oberflächenphase. Das Ramanspektrum ähnelt jenem des an Luft kalzinierten Katalysators (Abbildung 11).

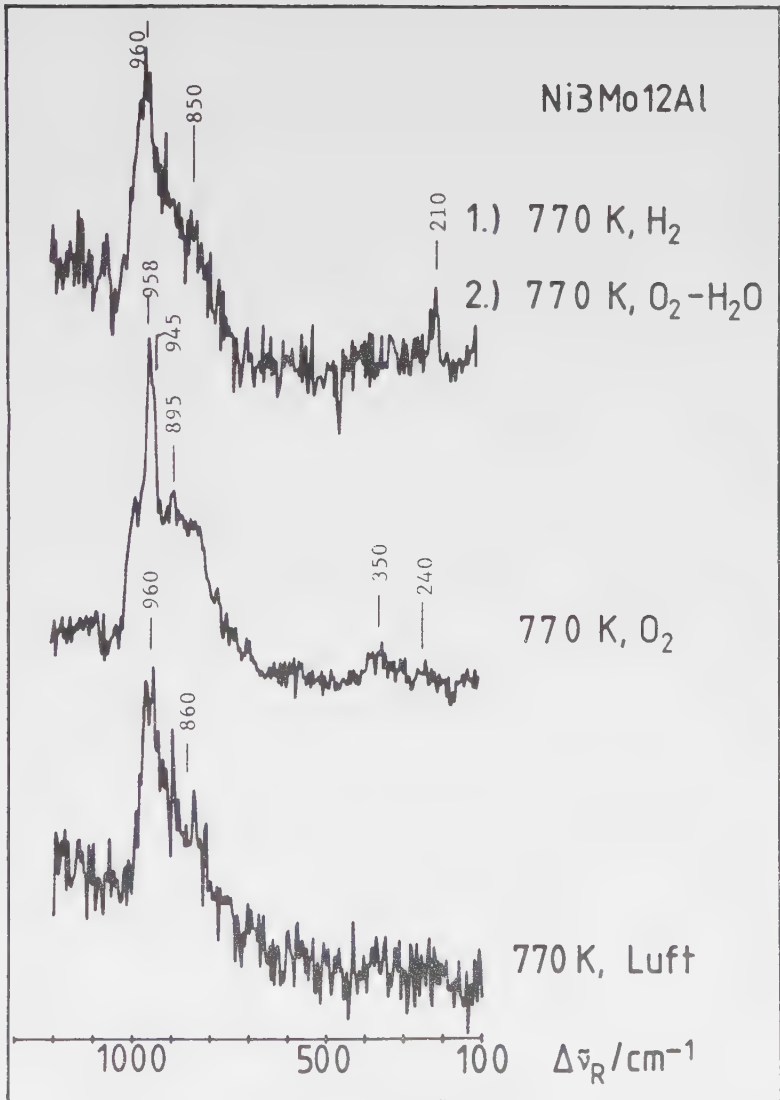


Abb.11 Ramanspektren des unterschiedlich thermisch behandelten $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators

Tabelle 9 Ramanbanden des Ni₃Mol2Al-Katalysators mit verschiedenen thermischen Gasbehandlungen sowie einiger Referenzverbindungen.

Ramanbanden/cm⁻¹

Ni₃Mol2Al

-770K, Luft

960 sst 860 m,br

-770K, O₂ trocken

990 m

958 sst 895 m
945 Sch 850 m,br

240 s

-1) 770K, H₂

2) 770K, O₂-H₂O

960 sst 850 m,br

210 m

a-NiMoO₄ (69)

954 sst

898 st

824 m

350 m

944 D

886 Sch

4.2.3. Elektronische Spektren

Die Untersuchung der Molybdat-Katalysatoren mit der Diffusen Reflexionsspektroskopie liefert Information über den chemischen Zustand und die Koordination des Molybdänions. Im Falle des promotierten Katalysators kann die Umgebung des Nickels bestimmt werden. Durch thermische Behandlung der Systeme können Veränderungen des Oxidationszustandes und der Koordination der Übergangsmetallionen beobachtet werden.

4.2.4. Diskussion der elektronischen Spektren

Alle Molybdatverbindungen, die $\text{Mo}^{6+}(\text{d}^0)$ -Ionen enthalten, weisen intensive Liganden-Ladungs-Übertragungsbanden auf. Diese kommen durch den Übergang eines 2p-Elektrons des Sauerstoffs in ein leeres d-Orbital des Molybdäns zustande (95).

Die eindeutige Zuordnung der elektronischen Übergänge ist dadurch erschwert, daß die tetraedrische und oktaedrische Molybdatpezies gemeinsame Banden um 225 nm und 265 nm aufweisen (Tabelle 11). Bartecki et al. (95) schreiben die Bande bei 265 nm verbrückten Mo-O-Mo-Systemen zu, wobei angenommen wird, daß die gesamte Gruppe am elektronischen Übergang beteiligt ist. Die Lage der Liganden-Ladungs-Übertragungsbande ist von der Mo-O-Länge und der Geometrie des verbrückten Systems abhängig. So wurden Banden zwischen 260-290 nm Übergängen von verbrückten Mo-O-Spezies zugeordnet (58). $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ist verglichen mit Na_2MoO_4 zusätzlich durch eine Bande um 303 nm gekennzeichnet, während im Spektrum von MoO_3 eine intensive Bande bei 320 nm erkannt werden kann. Da Molybdän sowohl im Paramolybdat als auch im Trioxid oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist, kann

man annehmen, daß Banden um 300 nm ein Hinweis auf oktaedrische Koordination sind (58,71,92).

4.2.4.1. Mol2Al

In Tabelle 10 sind die elektronischen Übergänge des oxidierten, reduzierten und sulfidierten Mol2Al-Katalysators aufgeführt. Abbildung 12 und 13 zeigen einige Remissionsspektren der thermisch behandelten nichtpromotierten Molybdat-Katalysatoren. Die Zuordnung der Banden erfolgt durch Vergleich mit Referenzverbindungen.

Der in Luft kalzinierte, der in Sauerstoff behandelte, sowie der nach der Reduktion und Sulfidierung regenerierte Mol2Al-Katalysator haben ähnliche elektronische Spektren (Abbildung 12 und 13, Tabelle 10). Die intensivste Bande zwischen 284-291 nm wird der $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}(d^0)$ Ladungsübertragung zugeschrieben, die charakteristisch für hochaggregierte Polymolybdat Spezies ist. Die mehr oder weniger ausgeprägten Schultern zwischen 300-320 nm deuten auf eine oktaedrische Koordination des Molybdäns hin.

Durch Reduktion von Mol2Al tritt eine intensive Bande bei 314 nm auf. Man kann eine Schulter um 329 nm und eine breite Schulter zwischen 360-600 nm beobachten. Das Remissionsspektrum deutet eine Vielfalt von Molybdänspezies an, die durch Reduktion entstehen können. So kann die Bande bei 329 nm als Ligandenfeldübergang von $Mo^{4+}(d^2)$ -Ionen in stark verzerrter, oktaedrischer Umgebung, wie in MoO_2 , verstanden werden (${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(P)$). Unter der breiten Bande kann bei 500 nm der ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ -Übergang des Mo^{4+} -Ions in verzerrt oktaedrischer Koordination liegen (96-98). Zwischen 400-440 nm kommen der ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ -Übergang des oktaedrisch umgebenen $Mo^{5+}(d^1)$ -Ions und der $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ -Übergang des

Tabelle 10 Elektronische Spektren des Mol2Al-Katalysators thermisch behandelt in verschiedenen Gasatmosphären.

Elektronische Übergänge /nm

Mol2Al

-770K, Luft

315 Sch 291 sst

-770K, O₂

306 Sch 289 sst 277 Sch

-770K, H₂

403 Sch 329 Sch 314 sst

-1) 770K, H₂

298 Sch 282 sst

2) 770K, O₂

-620K, H₂-H₂S

623 Sch 475 Sch 340 Sch 326 Sch 308 st 294 Sch 273 Sch

573 Sch

425 Sch

413 Sch

-1) 620K, H₂-H₂S

291 Sch 284 sst

2) 770K, O₂

Tabelle 11 Elektronische Spektren von Referenzverbindungen

Elektronische Übergänge /nm

MoO_2	800 s (75)	529 st	445 Sch		
MoO_3	(76)			320 st	270 sst 220 Sch
Na_2MoO_4	(76)				265 sst 225 st
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	(76)			303 sst	270 Sch
MoS_2		648 st 613 Sch	557 Sch	438 Sch	327 Sch
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	(92)			394 m	288 st
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	(92)			394 st	288 st
MoOS_3^{2-}	(92)		465 m	318 sst 392 st	260 m
MoS_4^{2-}	(92)		467 st	313 st 317 m	242 m

$\text{Mo}^{5+}(\text{d}^1)$ -Ions in quadratisch-pyramidalen Anordnung (98) vor. Um 500 nm tritt die Bande des tetraedrisch koordinierten $\text{Mo}^{5+}(\text{d}^1)$ -Ions auf (${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}$) (98). Neben diesen anionischen Molybdat-Spezies, die Molybdän in den Oxidationszuständen 4+, 5+ und wahrscheinlich 6+ enthalten und Koordinationszahlen von 4, 5 oder 6 besitzen, kann man annehmen, daß kationische Molybdenyl-Gruppen auf der Oberfläche gebildet werden. Molybdenyl MoO_3^{3+} und bis-Molybdenylspezies werden an den elektronischen Übergängen um 300, 400, 500, 600 nm erkannt. Dimere Molybdenyl-Strukturen sind durch Mo-O-Mo-Bindungen gekennzeichnet (98). Die intensive Bande bei 340 nm kann Liganden-Ladungsübertragungen des $\text{Mo}^{6+}(\text{d}^0)$ -Systems oder Ligandenfeldübergängen des $\text{Mo}^{5+}(\text{d}^1)$ -Systems zugeschrieben werden. Mo^{6+} in Molybdenyl-Verbindungen wie $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (99) besitzt eine Bande bei 316 nm.

Das elektronische Spektrum des geschwefelten Mo_{12}Al -Katalysators ist äußerst komplex. Die Schulter bei 273 nm und 294 nm sowie die Bande bei 308 nm können einer Polymolybdatphase zugeordnet werden, die Mo-O-Mo-Brücken enthält (58,71, 92). Dies bedeutet, daß Mo^{6+} -Spezies vertreten sind. Die Thiomolybdate in wässriger Lösung sind durch Banden zwischen 242 nm und 467 nm gekennzeichnet (Tabelle 10). Neuerdings konnte eine Verbindung des Typs $(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2)^{2-}$ hergestellt werden. Zwei Mo^{5+} -Ionen sind über Schwefelbrücken miteinander verbunden und haben einen Sauerstoff und eine endständige Schwefelbrücke als Liganden (100). Dieses Molybdän(V)-Oxisulfid könnte als Modell-Verbindung für die teilweise geschwefelte Polymolybdatphase herangezogen werden. Es entsteht nach vorausgehender Protonierung am Sauerstoff durch Kondensation von $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ in wässriger Lösung bei pH 7. Das Absorptionsspektrum von $(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2)^{2-}$ in wässriger Lösung ist durch zwei Banden bei 370 nm und bei 461 nm charakterisiert (100). Ein allgemeiner Trend der Oxisulfide ist durch die Verschiebung der langwelligen Bande zu höheren Werten gegeben, wenn der Sauerstoff durch Schwefel substituiert

wird (88). Die Schulter bei 475 nm und die breite Schulter zwischen 370-450 nm könnten auf eventuelle Schwefel-verbrückte teilweise sulfidierte Molybdatspezies hinweisen, die Mo^{5+} -Ionen enthalten. Die schwachen Banden könnten auch auf Molybdän-Oxisulfide zurückzuführen sein, die durch O-S-Austausch gebildet werden können. Schwache Schultern bei 623, 572, 425 und 326 nm können die Existenz von MoS_2 auf der Katalysator-Oberfläche belegen (Tabelle 11). Ähnlich dem reduzierten Mo^{5+} -Katalysator können in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre Mo^{5+} - und Mo^{4+} -Ionen gebildet werden. Die Schulter bei 340 nm könnte von einem ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$ -Übergang des Mo^{4+} -Ions in verzerrt-oktaedrischer Umgebung herrühren (98).

Die Remissionsspektren des Mo^{5+} -Katalysators unterstützen folgende Aussagen über die Oberflächen-Molybdate:

Im oxidierten Zustand sind kondensierte Molybdate vorhanden, die Molybdän in oktaedrischer Sauerstoff-Umgebung enthalten.

Durch Reduktion werden Mo^{4+} - und Mo^{5+} -Ionen in verzerrt-oktaedrischer und in verzerrt-tetraedrischer, sowie quadratisch-pyramidalen Sauerstoff-Anordnung gebildet. Die Bildung kationischer Mo^{5+} - und Mo^{6+} -Spezies können nicht ausgeschlossen werden.

Der sulfidierte Katalysator kann MoS_2 und teilweise geschwefelte, eventuell verbrückte Molybdatspezies der Oxidationsstufen 4+, 5+ und 6+ aufweisen.

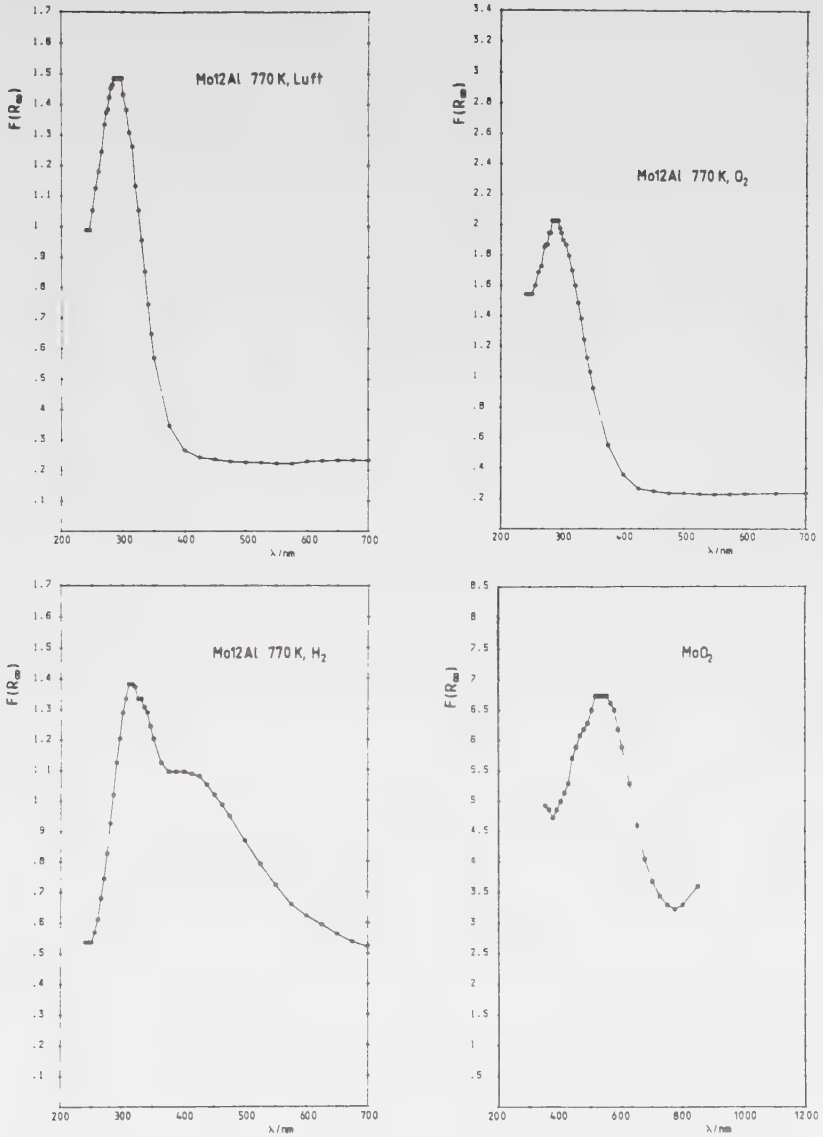


Abb. 12 Elektronische Spektren des Mo12Al-Katalysators thermisch behandelt in Sauerstoff und Wasserstoff sowie das Remissionsspektrum von MoO₂

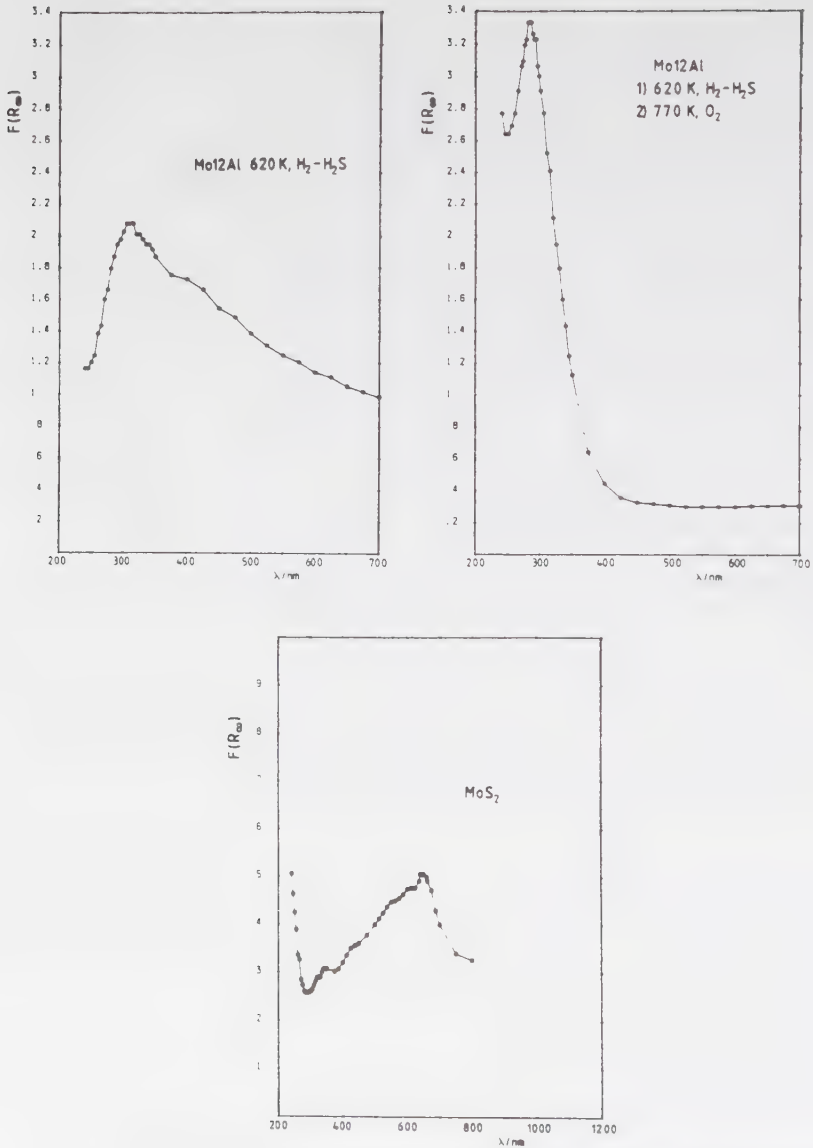


Abb. 13 Elektronische Spektren des geschwefelten und regenerierten Mo12Al-Katalysators sowie das Remissionsspektrum von MoS₂

4.2.4.2. Ni3Mo12Al

Die Remissionsspektren des Ni3Mo12Al-Katalysators zeigen neben den Liganden-Ladungs-Übertragungsbanden des Sauerstoff-Molybdän-Systems Elektronenübergangsbanden des Ni^{2+} -Ions. In der Literatur sind Spektren von Verbindungen besprochen, die Ni^{2+} -Ionen in oktaedrischer und/oder tetraedrischer Umgebung enthalten (101). Die Ni^{2+} -Ligandenfelddbanden sind äußerst schwach in Vergleich zu den $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}(\text{d}^0)$ -Ladungs-Übertragungsbanden.

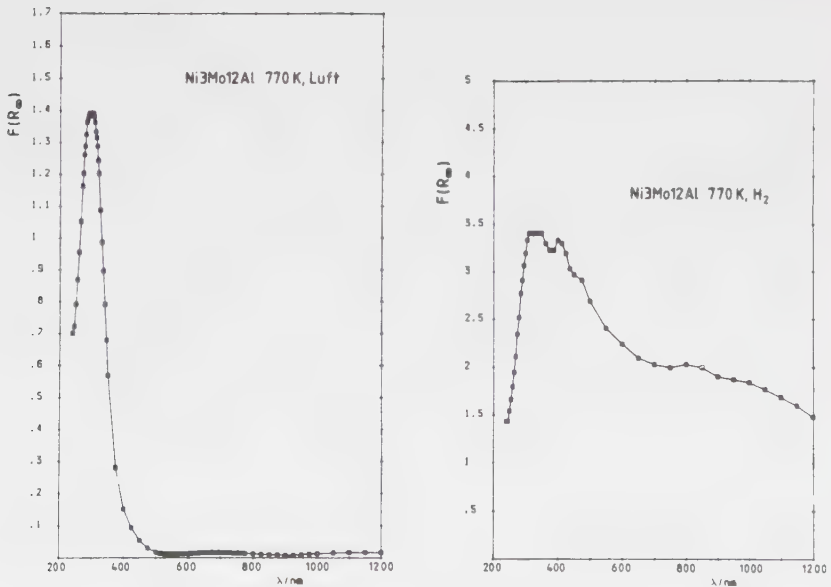


Abb. 14 Elektronische Spektren des thermisch behandelten Ni3Mo12Al-Katalysators

In den Spektren der oxidischen Nickel-promotierten Molybdat-Katalysatoren tritt die Liganden-Ladungs-Übertragungsbande bei 298 nm und 291 nm auf, die auf eine polymere Molybdatphase hinweist. Die in Luft kalzinierte Probe ist durch eine breite, sehr schwache Bande zwischen 550-800 nm gekennzeichnet (Abbildung 14, Tabelle 12). Das Maximum kann bei 690 nm festgelegt werden. Die Ni^{2+} -Ligandenfeldbande des in Sauerstoff geheizten Katalysators ist nicht zu erkennen. Nach der Reduktion wird Ni3Mol2Al in Sauerstoff regeneriert. Zwischen 550-690 nm kann eine schwache, breite Bande erkannt werden, dessen Maximum bei ungefähr 627 nm liegt.

Unter der breiten Bande zwischen 550-800 nm können elektronische Übergänge von Ni^{2+} -Ionen in oktaedrischer und tetraedrischer Umgebung vorhanden sein. Für Ni^{2+} -Ionen in tetraedrischer Umgebung findet man nahe 600 nm eine durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene t_3 -Bande (${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(F)$). Oktaedrisch koordinierte Ni^{2+} -Ionen weisen um 400 nm die O_3 -Bande (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_1(P)$) auf, das mit der $O_2 \rightarrow \text{Mo}^{6+}(d^0)$ -Elektronenübertragungsbande überlappt. Besser zu erkennen ist die O_2 -Bande (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) des oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ions (101, 102), die oft durch Beiträge zusätzlicher elektronischer Übergänge von Ni^{2+} -Ionen stark verbreitert ist. So tritt für NiO , das Ni^{2+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung enthält, eine breite Bande zwischen 450-900 nm mit zwei Maxima bei 660 nm und bei 722 nm auf. Zusätzlich kann man elektronische Übergänge bei 384, 412 und 476 nm beobachten (102).

Für den in Luft kalzinierten Ni3Mol2Al -Katalysator kann die schwache Bande oktaedrisch koordiniertem Nickel zugeordnet werden. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung von Canosa Rodrigo et al. (71) überein. Da keine Übergänge von Ni^{2+} -Ionen in tetraedrischer Umgebung erkannt werden können, kann angenommen werden, daß die Nickelionen sich vorzugsweise auf oktaedrischen Plätzen befinden. Die Bildung eines Oberflächen-Spinells NiAl_2O_4 konnte nicht beobachtet werden. Im

Tabelle 12 Elektronische Spektren des Ni₃Mol2Al-Katalysators thermisch behandelt in verschiedenen Gasatmosphären.

Ni ₃ Mol2Al		Elektronische Übergänge /nm	
-770K, Luft	690 ss,br	473 Sch	298 sst
-770K, O ₂		403 st	291 sst
-770K, H ₂	800 s,br	329 st	
-1) 770K, H ₂ 2) 770K, O ₂	627 ss		291 sst

Spinell würden Ni^{2+} -Ionen tetraedrische und oktaedrische Plätze besetzen (96). Man kann annehmen, daß sich die Nickelionen hauptsächlich in der Molybdat-Oberflächenphase aufhalten und dort oktaedrische Plätze besetzen.

Nach der Sauerstoffbehandlung des reduzierten $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ -Katalysators ist die Ni^{2+} -Ionen zugeordnete schwache Bande zu kleinerer Wellenlänge verschoben. Die Übergänge des tetraedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ions liegen zwischen 550 nm und 650 nm. Die Banden des oktaedrisch umgebenen Ni^{2+} -Ions treten bei höheren Wellenlängen (650-800 nm) auf (102). Man kann daher annehmen, daß sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Ni^{2+} -Spezies zur beobachteten Bande um 627 nm beitragen.

Die Reduktion von $\text{Ni}_3\text{Mo}_{12}\text{Al}$ führt zu bedeutenden Veränderungen des Remissionsspektrums. Neben einem Maximum bei 329 nm tritt eine starke Bande bei 403 nm auf. Eine Schulter bei 473 nm und um 800 nm ergänzen das elektronische Spektrum.

Da zwischen 550-700 nm keine Übergänge zu erkennen sind, kann man ausschließen, daß die Bande bei 403 nm der O_3 -Bande des oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ions entspricht. Das Spektrum enthält somit Elektronenbanden von Molybdänspezies. Banden bei 329 nm und 403 nm sind auch bei dem reduzierten und dem in Gegenwart von Wasserstoff sulfidierten Mo_{12}Al -Katalysator aufgetreten. Die Bande bei 329 nm kann als Ligandenfeldübergang von $\text{Mo}^{4+}(\text{d}^1)$ -Ionen in stark verzerrt-oktaedrischer Umgebung (${}^3\text{T}_{1g}(\text{f}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{P})$) verstanden werden (101). Die Bande bei 403 nm entspricht dem ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ -Übergang des oktaedrisch umgebenen $\text{Mo}^{5+}(\text{d}^1)$ -Ions und dem $\text{b}_{2g} \rightarrow \text{b}_{1g}$ -Übergang des $\text{Mo}^{5+}(\text{d}^1)$ -Ions in quadratisch-pyramidaler Anordnung (98). Die Schulter bei 473 nm und die breite Bande bei 800 nm kann auch NiO zugeordnet werden.

Unter den experimentellen Bedingungen wird Ni^{2+} nicht quantitativ zu Ni^0 reduziert.

Die Reduktion des Molybdat-Katalysators ist in Gegenwart von Nickel fortgeschrittener als in Abwesenheit des Promotors. Im elektronischen Spektrum des reduzierten $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ konnten keine Mo^{6+} -Spezies erkannt werden. Während die Bildung von Mo^{5+} - und Mo^{4+} -Spezies im elektronischen Spektrum des Mo_2Al -Katalysators nur durch Schultern angedeutet ist, findet man beim Nickel-promotierten Katalysator ausgeprägte Banden.

4.2.5. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Raman- und der Diffusen Reflexionsspektroskopie ergeben folgende Strukturen der Molybdat-Katalysatoren: Nach der Kalzinierung in Luft von Mo_2Al erkennt man in den Ramanspektren, daß sich auf der Oberfläche eine Polymolybdatphase neben der Volumenphase MoO_3 ausgebildet hat. Das elektronische Spektrum deutet auf kondensierte Molybdat-Spezies hin, die Molybdän in oktaedrischer Umgebung enthalten. Die polymere Struktur könnte Kanten-verknüpfte MoO_6 -Oktaeder enthalten.

Das Ramanspektrum des in Luft kalzinierten $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ -Katalysators deutet eine bessere Dispersion der Molybdatphase an, da keine Banden für MoO_3 auftreten. Aus dem elektronischen Spektrum folgt zusätzlich, daß Ni^{2+} -Ionen oktaedrisch koordiniert sind.

Die in trockenem Sauerstoff behandelten Mo_2Al - und $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ -Proben weisen kein unterschiedliches Elektronenspektrum im Vergleich zu den in Luft kalzinierten Systemen auf. Die Ramanspektren zeigen aber deutlich, daß im Fall des

Mol2Al-Katalysators der Gehalt an MoO_3 gestiegen ist. In Gegenwart von trockenem Sauerstoff wird die gute Dispersion von $\text{Ni}_3\text{Mol}_2\text{Al}$ zerstört, wobei $\alpha\text{-NiMoO}_4$ gebildet wird, welches Mo^{6+} -Ionen in tetraedrischer und Ni^{2+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung enthält.

Die reduzierten Mol2Al- und $\text{Ni}_3\text{Mol}_2\text{Al}$ -Katalysatoren konnten nur mit der Diffusen Reflexionsspektroskopie untersucht werden. Nach der Reduktion von Mol2Al konnten Mo^{4+} - und Mo^{5+} -Spezies in verzerrt-oktaedrischer und in verzerrt-tetraedrischer, sowie Mo^{5+} -Ionen in quadratisch-pyramidaler Sauerstoff-Anordnung nachgewiesen werden.

Die Bildung von Mo^{4+} und Mo^{5+} durch Reduktion von $\text{Ni}_3\text{Mol}_2\text{Al}$ ist durch ausgeprägte Banden zu erkennen. Diese sind im Elektronenspektrum der reduzierten Mol2Al-Probe nur durch Schultern angedeutet. In Gegenwart von Nickel wird das Molybdän somit leichter reduziert.

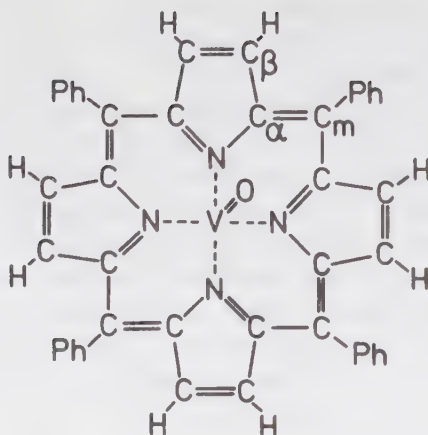
Der geschwefelte Mol2Al-Katalysator weist eindeutig Ramanbanden von MoS_2 auf. Schwache Ramanbanden um 210 cm^{-1} und 150 cm^{-1} lassen vermuten, daß nicht vollständig sulfidierte Polymolybdat-Spezies auf der Katalysator-Oberfläche zu finden sind. Aus dem Elektronenspektrum kann entnommen werden, daß neben MoS_2 teilweise geschwefelte, eventuell Schwefel-verbrückte Mo^{4+} -, Mo^{5+} - und Mo^{6+} -Spezies auf der Oberfläche vertreten sind.

Durch die Regenerierung der reduzierten und sulfidierten Katalysatoren wird die Polymolybdatphase zurückgebildet. Dies geht aus den Raman- und den Elektronenspektren hervor. Das elektronische Spektrum der reoxidierten $\text{Ni}_3\text{Mol}_2\text{Al}$ -Probe deutet zusätzlich die Bildung von tetraedrischen Ni^{2+} -Spezies an, die vor der Reduktion nicht zu erkennen waren.

4.3. Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin

Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin ist schematisch als Struktur 5 dargestellt (103). Es ist ein Metallporphyrin und leitet sich strukturell von Porphin ab. Porphin besteht aus vier Pyrrolringen, die über vier Methingruppen verknüpft sind. In zwei gegenüberliegenden Pyrrolringen ist jeweils ein Wasserstoffatom an den Stickstoff gebunden. Das Porphin ist ein ebener, durchkonjugierter, hocharomatischer Makrozyklus (104). Im Porphyrin können Substituenten an die Kohlenstoffatome der Pyrrolringe (β -Stellung) oder der Methinbrücken (meso-Stellung) gebunden sein.

Im VO-TPP sind die meso-Wasserstoffatome durch Phenyl-Gruppen substituiert. Das Vanadium wird in Form von VO^{2+} chelatartig festgehalten. Vanadium ist im VO-TPP fünffach koordiniert. Diese Anordnung entspricht einer quadratisch-pyramidalen Symmetrie-Gruppe C_{4v} (105). Die entsprechende Aufspaltung der d-Orbitale ergibt folgende Reihenfolge, die nach steigender Energie aufgestellt ist: d_{xy} (b_{2g}); d_{yz} , d_{zx} (e_g); d_{z^2} (a_{1g}) und $d_{x^2-y^2}$ (b_{1g}) (106). Das Tetraphenylporphyrin ist ein ebener, vierzähliger Ligand, der über sp^2 -Hybridorbitale seiner Stickstoffatome die Bindung mit dem Metall eingeht (107). Die vier dsp^2 -Hybridorbitale des Metalls sind quadratisch-planar um den Atomkern angeordnet und bilden mit dem Porphyrin σ -Bindungen. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Vanadiums geht in die dsp^2 -Hybridisierung ein. Die π -Bindung mit dem Porphyrin-Liganden ist vernachlässigbar klein. Das Einzelelektron des vierfach positiv geladenen Vanadiums befindet sich im d_{xy} -Orbital, das ausschließlich metallischen Charakter besitzt (52). Der Sauerstoff der VO^{2+} -Gruppe bildet über das d_{z^2} -Orbital des Vanadiums eine σ -Bindung aus. Zusätzlich tritt eine beträchtliche $\pi\pi$ - $d\pi$ -Donorbindung zwischen Sauerstoff und Vanadium auf (108).



Struktur 5 Schematische Darstellung von Vanadyl-meso-Tetra-phenylporphyrin (VO-TPP)

4.3.1. Elektronisches Spektrum

Das elektronische Absorptionsspektrum von VO-TPP wurde in einer 10^{-3} molaren Cyclohexanlösung aufgenommen (Abbildung 15). Man erkennt zwei Maxima, bei 420 nm und bei 547 nm, die $\pi-\pi^*$ -Übergängen im Porphyrinring entsprechen. Die Zuordnung der elektronischen Übergänge wird mit dem Modell der vier Orbitale (109) getroffen. Danach betrachtet man die zwei höchst gelegenen besetzten und die zwei niedrigsten leeren Orbitale des Porphyrinsystems, das D_{4h} -Symmetrie aufweist. Die besetzten Orbitale besitzen a_{1u} - und a_{2u} -Symmetrie. Die unbesetzten Orbitale sind doppelt entartet (e_g). Beide elektronischen Übergänge ($a_{1u}e_g$) und ($a_{2u}e_g$) sind Dipol-erlaubt und werden der E_u -Symmetrie zugeordnet (109,110). Das Absorptionsmaximum bei 420 nm mit $\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wird Soret-, γ - oder B-Bande bezeichnet und entspricht dem ($a_{1u}e_g$)-Übergang. Das Signal bei 547 nm mit $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

wird Q-Bande genannt und wird dem ($a_{2u}e_g$)-Übergang zugeschrieben (109,110). Bei Verstärkung des Elektronenspektrums erkennt man links und rechts des Absorptionsmaximums von 547 nm zwei Schultern bei 508 nm und 586 nm (Abbildung 15). In der Literatur (42,109,111) werden diese Banden als Schwingungs-Seitenbänder bezeichnet. Durch Vergleich mit dem Absorptionsspektrum von Zn-TPP, wurde die Schulter bei 508 nm dem 0-2-Übergang, das Maximum bei 547 nm dem 0-1-Übergang und die Schulter bei 586 nm dem 0-0-Übergang zugeschrieben (111). Die Bezeichnung 0-0, 0-1 und 0-2 kennzeichnet Übergänge aus dem elektronischen und vibratorischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand mit Schwingungsniveaus der Quantenzahlen $v=0$, $v=1$ und $v=2$. Q(0-0) wird mit α - oder Q_0 -Bande bezeichnet, Q(0-1) wird β - oder Q_v -Bande genannt.

Die $\pi-\pi^*$ -Übergänge des Porphyrins ($\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sind im Vergleich zu den d-d-Ligandenfeld-Übergängen der V=O-Gruppe ($\epsilon \sim 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) viel intensiver (112). Die d-d-Banden der Vanadyl-Porphyrine liegen zwischen 500-650 nm. Sie werden von den $\pi-\pi^*$ -Übergängen überlagert (112,113).

Der ultraviolette Bereich der elektronischen Spektren der Porphyrine wird in der Literatur selten untersucht, da er als Porphyrin-untypisch gilt.

Zwischen 200-250 nm treten $O^{2-} \rightarrow V^{4+}$ -Ladungs-Übertragungsbanden auf (113).

Zerner und Gouterman (113) haben Berechnungen zu den elektronischen Übergängen in VO-Porphyrin-Verbindungen durchgeführt und erhalten folgende Ergebnisse: Zwischen 222-250 nm treten die $(Op\pi) \rightarrow e_g(d\pi)$ - und zwischen 200-238 nm die $a_1(Op_z) \rightarrow a_{1g}(d_{z^2})$ -Ladungs-Übertragungsbanden auf. $Op\pi$ bezieht sich auf π -Orbitale der VO-Gruppe, die zum größten Teil durch die $O(2p\pi)$ -Komponente gebildet werden. Die $O(2p_z)$ -Komponente bestimmt die σ -Bindung der VO-Gruppe, die mit $a_1(Op_z)$ angegeben wird (113).

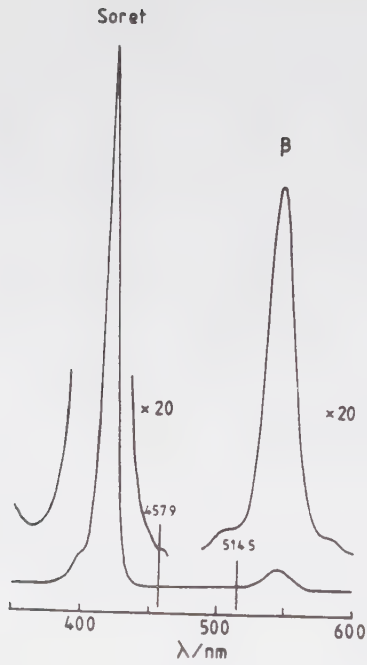


Abb. 15 Elektronisches Spektrum einer 10^{-3} molaren VO-TPP-Cyclohexanlösung

4.3.2. Ramanspektrum

In Tabelle 13 sind die Ramanbanden von VO-TPP/KBr aufgeführt. Die Zuordnung wurde aus der Arbeit von Burke et al. (103) übernommen. Sie gehören dem A_{1g} -Symmetrie-Block der Schwingungen in der Porphyrinebene an.

Tabelle 13 Schwingungsspektrum von VO-TPP/KBr

Ramanbanden $\Delta\nu_R/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1593	Phenyl
1555	$\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta) + \delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1369	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{N}) + \delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1235	$\nu(\text{C}_m-\text{Ph})$
1072	$\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$
1006	$\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_m)$
995	Phenyl
639 }	Porphyrin-
397 }	Deformationsschwingung
332	
281	
198	

Die Ramansignale unterhalb von 397 cm^{-1} können nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie können Vanadium-Stickstoff-Streckschwingungen entsprechen, die von Biegeschwingungen des Makrozyklus überlappt sein können (114).

Die VO-Streckschwingung in den Vanadylporphyrinen liegt zwischen $990\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ (108,114,115). Da in diesem Frequenzbereich auch die Phenyl- und die $\nu(\text{C}_\alpha-\text{C}_m)$ -Porphyrinschwingung

auftreten, ist die Auflösung der VO-Streckschwingung nicht möglich.

In Abbildung 16 sind die Ramanspektren von VO-TPP/KBr gezeigt, die mit den Erregerlinien von 514.5 und 457.9 nm aufgenommen wurden. In beiden Fällen betrug die Leistung an der Probe 30 mW und die spektrale Spaltbreite wurde mit 10 cm^{-1} festgelegt.

In Tabelle 14 sind die Intensitätsverhältnisse der Ramanlinien des Porphyrins gemessen mit den beiden Erregerlinien zusammengestellt um Rückschlüsse auf eine eventuelle Verstärkung der Signale zu ziehen.

Tabelle 14 Vergleich der Intensitäten in Pulsen/Sekunde der Ramanlinien von VO-TPP registriert mit den Erregerlinien von 514.5 und 457.9 nm.

$\Delta\nu_R$ (cm^{-1})	$I_{514.5}$ (Pulse/s)	$I_{457.9}$ (Pulse/s)	$\frac{I_{457.9}}{I_{514.5}}$	$\left(\frac{I_{457.9}}{I_{514.5}}\right)_{\text{korr.}}$
1593	-	400	-	-
1555	157.5	3750	23.8	12.0
1369	182	3350	18.4	9.3
1235	73.5	1650	22.4	11.3
1072	56	450	8.0	4.0
1006	182	1825	10.0	5.0
397	252	4350	17.2	8.6
332	59.5	250	4.2	2.1
281	56	1400	25.0	12.6
198	108.5	1500	13.8	6.9

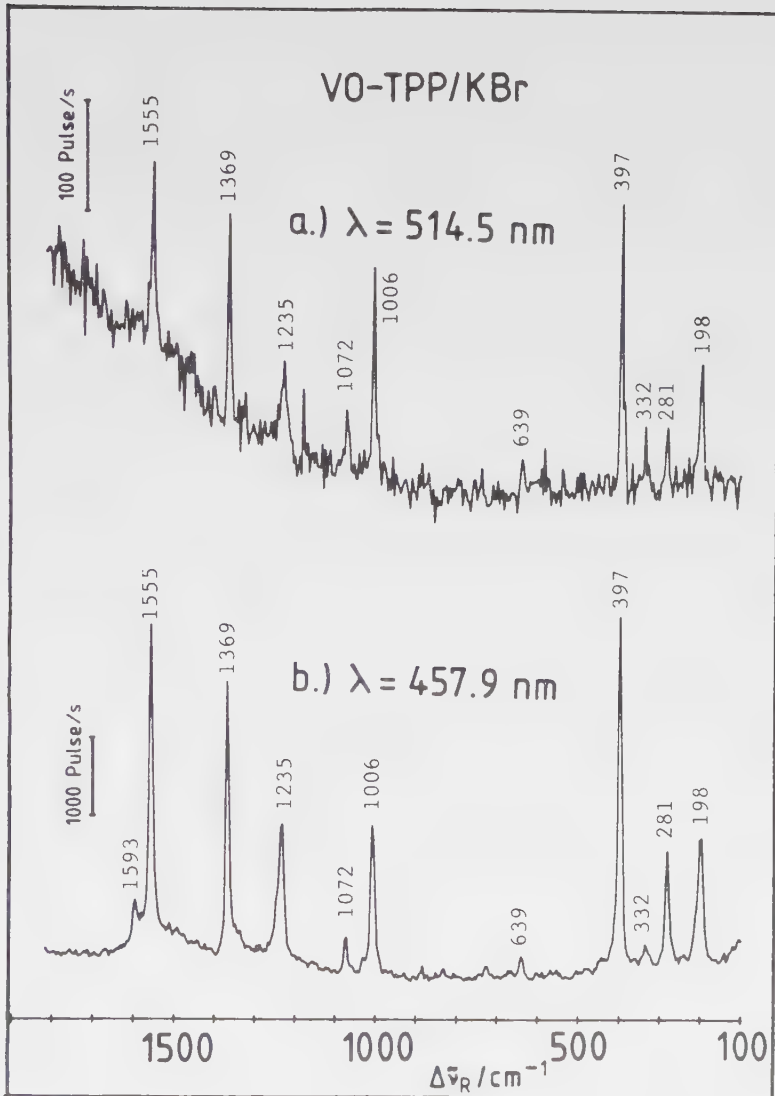


Abb. 16 Ramanspektren von VO-TPP in einer KBr-Matrix registriert mit der grünen (514.5 nm) und mit der blauen (457.9 nm) Laserlinie

Aus den Intensitätsverhältnissen in Tabelle 14 geht hervor, daß die Ramanlinien im Spektrum, das mit der blauen Linie (457.9 nm) registriert wurde, bis zu 25 mal intensiver sind im Vergleich zu den Werten, die man mit der grünen Erregerlinie (514.5 nm) erhält. Nach dem ν^4 -Gesetz (Gleichung 1) und wegen der Gerätecharakteristik ist eine Korrektur um den Faktor 1.98 notwendig.

Die verbleibende bis zu 12.6 fache Verstärkung kann mit dem Präresonanz-Effekt erklärt werden. Da die beiden Laserlinien 37.9 nm von der Soret-Bande beziehungsweise 32.5 nm von der β -Bande (Abbildung 15) entfernt liegen, kann kein Resonanz-Effekt beobachtet werden. Der Präresonanz-Effekt tritt durch Kopplung der totalsymmetrischen Schwingungen A_{1g} (Tabelle 13) in der Porphyrinebene mit dem in dieser Ebene polarisierten Soret-Übergangs auf (42). Die erhöhte Intensität der Raman-signale bei Verwendung der blauen Linie kann nach Literatur (41) mit dem erhöhten Extinktionskoeffizienten der Soret-Bande ($\epsilon = 509 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zur β -Bande ($\epsilon = 23.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (105) erklärt werden. Die Verstärkungsfaktoren der einzelnen Ramanlinien sind von der unterschiedlichen Kopplung der Schwingungszustände mit den angeregten elektronischen Zustände abhängig.

Die so bestimmten optimalen Aufnahmeparameter wurden auch für die Untersuchung adsorbierter Porphyrine eingesetzt:

Erregerlinie	457.9 nm
Laserleistung	30 mW
Spektrale Spaltbreite	10 cm^{-1}

4.3.3. Infrarotspektrum

Das IR-Schwingungsspektrum von VO-TPP in einer festen KBr-Matrix wurde an Luft mit einem Infrarotspektrometer Typ 580B der Firma Perkin Elmer aufgenommen. In Abbildung 17 wird das Infrarotspektrum von VO-TPP/KBr im Bereich $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ gezeigt.

Tabelle 15 enthält eine Auflistung der Schwingungsbanden. Die Zuordnung wurde nach Literaturhinweisen (108,111,114,116) vorgenommen.

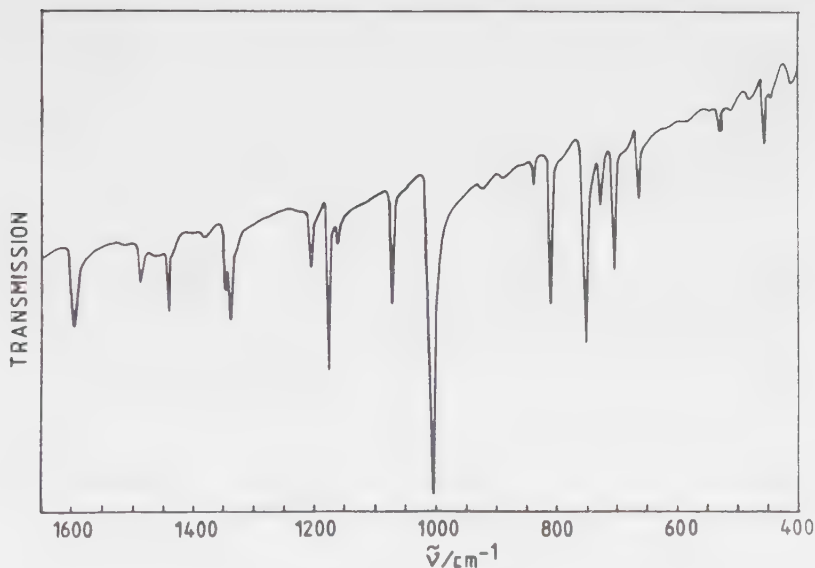


Abb. 17 Infrarotspektrum von VO-TPP in einer KBr-Matrix

Tabelle 15 Schwingungsbanden von VO-TPP/KBr und ihre Zuordnung

IR-Banden $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Literatur
3135 ss		
3110 s		
3028 ss	$\nu_{\text{C}\beta\text{-H}}$	(116)
2952 s		
2922 s		
1832 m		
1595 m	Phenyl	(105,111)
1485 m	Phenyl	(105,111)
1465 ss	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{CCN}}$	(116)
1440 m		
1385 ss	$\nu_{\text{C=C}}, \delta_{\text{C}\beta\text{-H}}$	(114,116)
1345 m		
1336 st	$\nu_{\text{C=N}}, \delta_{\text{C}\beta\text{-H}}$	(111,116)
1204 m	$\delta_{\text{C}\beta\text{-H}}$	(116)
1175 st }	monosubstituiertes Phenyl	(105,111)
1157 s }		
1070 st	δ_{CCN}	(116)
1005 sst	$\nu_{\text{C-C}}, \nu_{\text{C-N}}, \nu_{\text{V=O}}$	(114,116)
925 ss		
891 ss		
836 s		
805 st		
749 st	δ_{Ring}	(111,114,116)
725 m		
702 st	monosubstituiertes Phenyl	(111,114)
661 m	$\delta_{\text{Ring}}, \delta_{\text{CCN}}$	(114)

5. Untersuchungen an VO-TPP/Katalysator-Systemen

In dem folgenden Kapitel 5.1. wird eine Arbeitshypothese den Adsorptionsmechanismus von Vanadyl-Tetraphenylporphyrin auf Aluminiumoxid und auf Molybdat-Katalysatoren betreffend vorgestellt. Anschließend wird unter 5.2. eine Zusammenfassung der Literaturarbeiten bezüglich spektroskopischer Untersuchungen an Porphyrin/Katalysator-Systemen gebracht. Hinweise auf Arbeiten, die sich mit kinetischen Messungen an diesen Systemen befassen, sind in Kapitel 1.3. zu finden.

In Kapitel 5.3. werden Experimente zum Adsorptionsmechanismus der Vanadyl-Porphyrine mit VO-TPP als Modellverbindung auf Molybdat-Katalysatoren beschrieben. Modellexperimente zur hydrierenden Entmetallisierung werden in Kapitel 5.4. diskutiert.

5.1. Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen VO-TPP und Katalysatoren

Ausgehend von der Struktur von Vanadyl-Tetraphenylporphyrin und den funktionellen Gruppen der Katalysator-Oberfläche können Überlegungen zur Wechselwirkung von VO-TPP mit den Katalysatoren durchgeführt werden.

Das Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin verfügt über ein hochkonjugiertes π -System, das als Donor für elektronenarme Spezies funktionieren kann. So vermag der Makrozyklus Elektronenladung an Lewis-Säuren wie Al^{3+} , Mo^{6+} oder an Brönstedsaure Hydroxylgruppen zu übertragen. Die Vanadyl-Gruppe kann sowohl eine Donor(Sauerstoff)- als auch eine Akzeptor(Vanadium IV)-Funktion ausüben. Die leeren d-Orbitale von $\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$ können von Donatoren wie Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{x+} mit $x < 4$, Ni^0 , so-

wie von sauerstoff- und schwefelhaltigen Gruppen aufgefüllt werden.

Es könnten somit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen für die Adsorption von VO-TPP mit der Katalysator-Oberfläche von Bedeutung sein. Die basischen und sauren Oberflächengruppen spielen dabei eine wichtige Rolle.

Durch Dehydroxilierung von γ -Al₂O₃ bei 770 K werden koordinativ ungesättigte Al³⁺(cus)-Ionen und Oberflächenoxidionen gebildet (59). Neben den oben aufgeführten Spezies sind zusätzlich Hydroxylgruppen vorhanden, die sowohl Brönsted-basischen als auch Brönsted-sauren Charakter besitzen (59). Die Al³⁺(cus)-Plätze sind starke Lewis-Säuren (Elektronenpaar-Akzeptoren). Die Säurestärke hängt vom Grad der koordinativen Absättigung von Al³⁺ ab. So ist exponiertes Al³⁺ in einem tetraedrischen Koordinationsfeld saurer als freigelegtes Al³⁺ in oktaedrischer Umgebung. Den stärksten sauren Charakter weisen Defekte mit mehreren Anionen-Leerstellen auf (59). Al-O⁻-Ionen können als Lewis-Basen (Elektronenpaar-Donatoren) wirken.

Der oxidierte Mo₂Al-Katalysator ist durch Mo-O-Mo- und Mo=O-Gruppen charakterisiert, die freie Elektronenpaare am Sauerstoff besitzen. Molybdän liegt überwiegend in der Oxidationsstufe 6+ vor. Kiviat und Petrakis (117) haben die Bildung des im IR-Spektrum nachgewiesenen Pyridiniumions auf Brönsted-Acidität des oxidierten MoO₃/Al₂O₃-Katalysators zurückgeführt.

Während der Reduktion des Molybdat-Katalysators lagert sich der Wasserstoff an zwei benachbarte Mo=O-Gruppen an, wobei Mo⁶⁺ zu Mo⁵⁺ reduziert wird und OH-Gruppen gebildet werden (118,119), die Brönsted-sauer sind (117,120). Die Dehydroxylierung führt zum Auftreten von Mo⁴⁺ oder einem Mo⁵⁺-Paar. Die Dehydroxylierung führt zusätzlich zur Bildung von Anionenlücken, die Lewis-sauren Charakter besitzen.

Für den reduzierten Ni₃Mol₂Al-Katalysator wird ein höherer Reduktionsgrad verglichen mit dem nichtpromotierten Molybdat-System erreicht (96,121). Der Reduktionsgrad wurde unter der Annahme berechnet, daß Ni²⁺ zu Ni⁰ und Mo⁶⁺ zu Mo⁴⁺ quantitativ reduziert werden (121).

Der sulfidierte Mol₂Al-Katalysator ist durch eine MoS₂-phase gekennzeichnet, die mit Al₂O₃ wechselwirkt und koordinativ ungesättigte Mo^{x+}(cus)-Spezies vorzugsweise an den Kanten besitzt. x nimmt Werte ≤ 4 an (122). Die S²⁻-Ionen auf der geschwefelten Oberfläche können die Funktion von Lewis-Basen ausüben. In Gegenwart von Wasserstoff werden SH-Gruppen und Anionenlücken gebildet.

Als eine gemeinsame Schlußfolgerung gilt, daß unabhängig von der Vorbehandlung der Molybdat-Katalysatoren freie Aluminiumoxid-Flächen gebildet werden (siehe Kap. 4.2.), die neben den funktionellen Gruppen der Molybdat-Katalysatoren für die Adsorption des Vanadyl-Tetraphenylporphyrins exponiert sind.

5.2. Literaturüberblick

In diesem Kapitel wird ein Literaturüberblick von spektroskopischen Untersuchungen den Adsorptionsmechanismus von Porphyrinen auf Katalysatoren betreffend gegeben.

Die Adsorption von Porphyrinen (siehe unten) auf verschiedenen Trägern (123), auf oxidischen Mo-Al₂O₃-, Co-Al₂O₃- (124), CoMo-Al₂O₃-Systemen, auf MoO₃, Co₃O₄ (125) sowie auf reduzierten und sulfidierten Mo-Al₂O₃-, Co-Al₂O₃-, CoMo-Al₂O₃-Systemen (26) wurde mit Hilfe der Diffusen Reflexionsspektroskopie (26,123-125), der Photoelektronenspektroskopie (XPS)-(26), der Elektronenspinresonanz (ESR)-(26, 124,125) und der Ramanspektroskopie (26) untersucht.

Bei den verwendeten Porphyrinen handelt es sich um ein Extrakt eines venezolanischen Rohöls (Boscan-Erdöl). Die extrahierte Boscan-Fraktion enthält typischerweise 30% Vanadyl-Porphyrine, hauptsächlich Vanadyl-Deoxophylloerythroetioporphyrin (VO-DPEP) und Vanadyl-Etioporphyrin (VO-ETP). Aus einer Vielzahl von Arbeiten (26,123-125) geht hervor, daß die Adsorption der Porphyrine am besten aus einer Cyclohexanlösung erfolgt. Polare und aromatische Lösungsmittel, wie Acetonitril und Benzol verringern dagegen das Adsorptionsvermögen beträchtlich und vermögen das Porphyrin von der Oberfläche zu verdrängen.

In den oben aufgeführten Arbeiten wurden alle verwendeten Katalysatoren vor dem Imprägnieren mit der Porphyrin-Lösung bei 390 K in Luft getrocknet.

Andreu et al. (123) konnten eine lineare Korrelation zwischen Acidität und adsorbierter Porphyrinmenge für die eingesetzten Träger Al_2O_3 , SiO_2 und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit verschiedener Zusammensetzung aufstellen. Die Aciditätsmessungen wurden durch Adsorption von Ammoniak durchgeführt (123). Es wurde beobachtet, daß das elektronische Spektrum des Porphyrin- Al_2O_3 -Systems keine Bandenverschiebung verglichen mit dem freien VO^{2+} -Porphyrin aufweist. Die Autoren nehmen daher an, daß das Vanadyl-Porphyrin über den Sauerstoff der VO^{2+} -Gruppe durch Wechselwirkung mit Elektronen-Akzeptor-Funktionen (EAF) wie Al^{3+} an den Träger gebunden ist.

Morales et al. (124) konnten für das oxidische $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ -System keine Verschiebung der elektronischen Übergänge erkennen. Im ESR-Spektrum haben sie ein Signal detektiert, welches sie Mo(V) zugeschrieben haben. Auf Grund dessen haben sie die Annahme gemacht, daß die Adsorption über die Vanadyl-Gruppe mit Elektronen-Transfer zum Molybdän erfolgt. Die Autoren haben angenommen, daß die Wechselwirkung mit $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ ionischer Natur ist. Sie haben unter anderem fest-

gestellt, daß die Desorption des Porphyrins in einem Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom bei 770 K in Gegenwart von Molybdän viel geringer ist (124).

Morales und Galiasso (125) haben anhand einer Verschiebung und einer starken Verbreiterung der elektronischen Übergänge nachgewiesen, daß die Adsorption der Vanadyl-Porphyrine auf dem oxidischen $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ unter Störung der delokalisierten elektronischen Resonanzstruktur erfolgt.

Morales et al. (26) haben festgestellt, daß sich die reduzierten und sulfidierten $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ -Systeme unterschiedlich zu den oxidischen Proben verhalten. Sie haben die Elektronen-Donor-Funktionen (EDF) der Oberfläche herangezogen um die Wechselwirkung mit dem Vanadyl-Porphyrin zu erklären. Aus Raman-, XPS- und ESR-Messungen haben sie auf einen Elektronen-Transfer vom Molybdän zum Vanadium der VO^{2+} -Gruppe rückgeschlossen. Raman- und elektronische Spektren deuten auf eine Störung des delokalisierten π -Systems hin (26). Die Autoren behaupten, daß im Laufe der Entmetallisierungsversuche mit den sulfidierten $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren Vanadium-Stickstoff-Bindungen gebrochen wurden und partiell hydrierte, Vanadium-freie Porphyrine gebildet wurden (26).

Mitchell und Scott (126) haben die ESR-Methode eingesetzt, um herauszufinden, welche Teile der Porphyrine an welche Oberflächenspezies gebunden werden. Dafür wurden Vanadium- und Nickel-Etioporphyrin sowie Vanadium- und Nickel-Tetra-phenylporphyrine verwendet. Diese wurden auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ adsorbiert. Sie haben beobachtet, daß durch Adsorption von VO-TPP auf dem sauren Träger $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ das VO^{2+} -Signal aufgespalten wurde. Die neu gebildete Spezies haben sie auf die Reaktion des Porphyrins mit Protonen zurückgeführt. Durch Behandlung der Systeme bei 570 K in Stickstoff konnten sie

für Al_2O_3 und $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ keine Veränderungen im ESR-Spektrum beobachten. Für die Molybdat-Katalysatoren fanden die Autoren ein Signal, dessen Auftreten sie der Oxidation des Porphyrinringes zugeschrieben haben. Die Spektren der Molybdat-Katalysatoren sind durch ein starkes oxoMo(V)-Signal gekennzeichnet, das auch in Gegenwart von metallfreiem Porphyrin auftritt. Dies haben Mitchell und Scott auf eine starke Wechselwirkung zwischen Mo(VI) und Porphyrinring zurückgeführt. Es konnte beobachtet werden, daß das VO^{2+} -Signal nach der thermischen Behandlung aufspaltet. Die Autoren haben angenommen, daß das Porphyrin unter Beteiligung eines Protons oxidiert wird und das Ringsystem ein Radikal-Kation bildet, welches mit der VO^{2+} -Gruppe wechselwirkt.

Nach der Behandlung von VO-ETP mit dem sulfidierten Katalysator und nach einer Entschwefelungsreaktion von Thiophen bei 670 K konnten die Autoren im ESR-Spektrum keine Hinweise auf Radikal-Bildung finden. Dagegen ist Mo(V) vertreten und das VO^{2+} -Signal ist aufgespalten. Eine VO^{2+} -Spezies verschwindet an der Luft und wird einem reduzierten VO-ETP wie dem am meso-Kohlenstoff hydrierten VO-Phlorin zugeschrieben. Die luftempfindliche Spezies haben Mitchell und Scott VO-ETP auf MoS_2 zugeordnet. Sie schlagen vor, daß die Porphyrine über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden werden. Das delokalisierte π -System erfüllt dabei die Aufgabe als Elektronen-Donor, während die Brönsted- und/oder Lewis-sauren Zentren des Katalysators die Akzeptoren darstellen (126).

Neuerdings wurden Resonanz-Raman-Spektren von Porphyrinen auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und auf SiO_2 veröffentlicht (127). Da die Spektren kompliziert sind, konnte keine Zuordnung der Banden durchgeführt werden. Der Adsorptionsmechanismus des untersuchten Ni-TPP/ Al_2O_3 -Systems konnte somit nicht erkannt werden.

Wie aus der Literatur hervorgeht, ist die Natur der Wechselwirkung zwischen Vanadyl-Porphyrinen und der Katalysator-Oberfläche nicht eindeutig geklärt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente durchgeführt, die weitere Erkenntnisse über den Adsorptionsmechanismus von Vanadyl-Porphyrinen auf Aluminiumoxid und auf Molybdat-Katalysatoren liefern sollen.

5.3. Untersuchungen an den unbehandelten VO-TPP/Katalysator-Systemen

Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin wurde auf Aluminiumoxid, auf den oxidierten, reduzierten und sulfidierten nichtpromotierten Molybdat-Katalysator sowie auf den reduzierten Nickel-promotierten Molybdat-Katalysator bei Raumtemperatur adsorbiert. Die Ramanspektren wurden mit dem Spektrum von VO-TPP in einer KBr-Matrix verglichen. Die Elektronenspektren der adsorbierten Systeme wurden mit dem Spektrum von VO-TPP in einer Cyclohexanlösung verglichen.

Um die Adsorptionszentren auf der Oberfläche besser bestimmen zu können, wurden die Lewis-sauren Zentren von Al_2O_3 mit Pyridin vergiftet. Nach der Adsorption von VO-TPP wurde diese Probe mit der Raman- und der Diffusen Reflexionsspektroskopie untersucht.

Alle unbehandelten VO-TPP/Katalysator-Proben wurden zusätzlich mit der Methode der Elektronenspinresonanz untersucht.

5.3.1. Ramanspektren

In Abbildung 18 sind die Ramanspektren von VO-TPP in KBr und im adsorbierten Zustand dargestellt. Die Lage der ermittelten Ramanbanden kann aus Tabelle 16 entnommen werden.

Das adsorbierte VO-TPP weist nur geringe Bandenverschiebungen auf. Ein eindeutiger Unterschied zum Ramanspektrum von VO-TPP/KBr besteht im Auftreten eines Signals zwischen $974\text{--}983\text{ cm}^{-1}$. Diese Zusatzbande kann für alle untersuchten Systeme beobachtet werden. Man kann mit Ausnahme von VO-TPP/Mo12Al-ox. somit ausschließen, daß es sich um eine Mo=O-Streckschwingung handelt, die im Bereich $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegt (68-70). Das Auftreten der Bande bei 974 cm^{-1} im Ramanspektrum von VO-TPP/Mo12Al-ox. kann auf die Mo=O-Streckschwingung zurückgeführt werden. Es ist möglich, daß diese Ramanlinie Beiträge der Zusatzbande enthält, was aber auf Grund der Qualität des Spektrums nicht eindeutig zu erkennen ist.

Die Bande um 980 cm^{-1} in den Ramanspektren der anderen VO-TPP/Molybdat-Systeme entspricht nicht einer Mo=O-Streckschwingung, da für die reduzierten Proben auch nach Spektrenakkumulation keine Ramanlinien zu erkennen waren. Da der bei 620 K geschwefelte Katalysator hauptsächlich die Bildung einer MoS₂-Phase aufweist, die keine Schwingungen zwischen $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ besitzt, kann ausgeschlossen werden, daß die Bande bei 980 cm^{-1} der Mo=O-Streckschwingung von nur teilweise sulfidierten Molybdat-Spezies entspricht.

Die V=O-Streckschwingung in den Vanadyl-Porphyrinen liegt zwischen $990\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ (108,114,115). Für VO-TPP/KBr konnte kein V=O-Signal detektiert werden, da es von der Streck-schwingung $\nu(\text{C}_\alpha\text{--C}_m)$ und der Phenylschwingung bei 995 cm^{-1} überlagert wird (Tabelle 13). Da die Ramanbanden des Porphyringerüsts nahezu unverändert sind, kann das Zusatz-

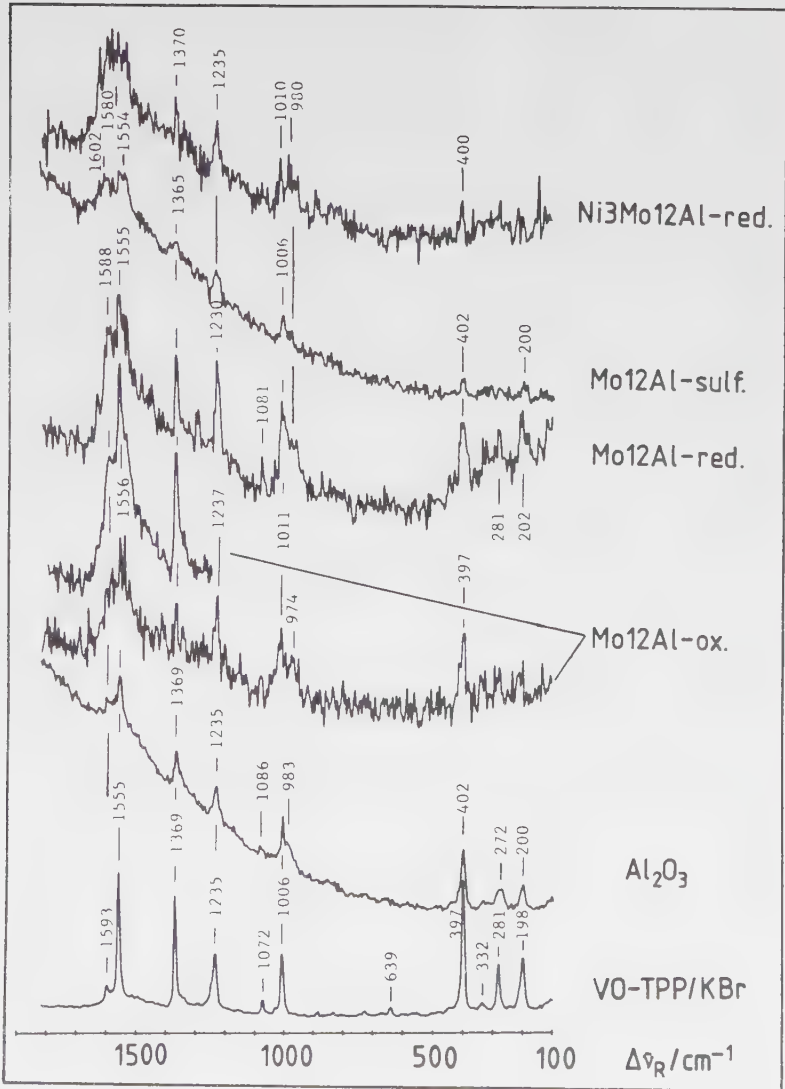


Abb. 18 Ramanspektren von VO-TPP in einer KBr-Matrix und von VO-TPP adsorbiert auf Katalysatoren

Tabelle 16 Vergleich der Ramanspektren von VO-TPP/KBr und von VO-TPP/Katalysator, adsorbiert bei Raumtemperatur. (Werte in cm^{-1})

VO-TPP	Al_2O_3	Al_2O_3 -Py	Mol2Al-ox.	Mol2Al-red.	Mol2Al-sulf.	Ni3Mol2Al-red.
1593 m	1593 m	1593 st	1593 m	1588 m	1602 sst, br	1580 sst, br
1555 sst	1555 sst	1550 sst	1556 sst	1555 sst	1554 st	
1369 sst	1369 sst	1357 st	1365 sst	1365 sst	1365 st	1370 st
1235 st	1235 sst	1236 st	1237 sst	1230 sst	1235 st	1235 st
1072 m	1086 m			1081 m		
1006 st	1006 sst	1004 sst	1011 st	1011 st	1006 st	1010 st
995 ss	983 st		974 m	980 m	980 m	980 st
639 s						
397 sst	402 sst	406 sst	397 st	402 st	402 m	400 st
332 s						
281 st	272 st	285 m		281 st		
198 st	200 st	216 m		202 st	200 m	140 st

signal zwischen $974\text{--}983\text{ cm}^{-1}$ der V=O -Streckschwingung zugeordnet werden. Im nichtadsorbierten Porphyrin tritt die V=O -Schwingung bei 994 cm^{-1} (115) auf.

Dickson und Petrakis (115) haben eine Verschiebung von 11 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen der V=O -Streckschwingung der Porphyrine im Erdöl verglichen mit den Werten einer CS_2 -Lösung und einer KBr-Matrix beobachtet. Die Frequenzerniedrigung wurde auf eine Koordination oder Wechselwirkung der VO-Gruppe des Porphyrins mit Lewis-Basen zurückgeführt. Als Lewis-Basen, die mit den leeren d-Orbitalen des Vanadiums wechselwirken können, wurden die freien Elektronenpaare am Sauerstoff der VO-Gruppe, die Ring-Stickstoffatome des Porphyringerüsts und andere π -Elektronen-Donatoren, die im Erdöl auftreten, vorgeschlagen.

Garvey und Ragsdale (128) haben die transaxiale Wechselwirkung von Vanadyl-Verbindungen mit Pyridinoxid-Basen untersucht. Es wurden Rotverschiebungen der V=O -Streckschwingungen von $15\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

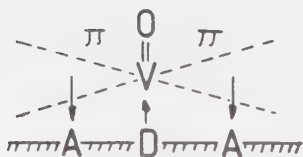
Selbin et al. (108) haben den Effekt von Liganden auf das Infrarot-Spektrum von Vanadyl-Verbindungen untersucht. Die Frequenzerniedrigung der V=O -Schwingung wurde durch die Schwächung der $\pi\text{--}\sigma\pi$ -Donoreigenschaft des Sauerstoffs zum Vanadium erklärt.

Die Frequenzerniedrigung der V=O -Streckschwingung für die VO-TPP-Katalysator-Systeme kann somit auf die Wechselwirkung von Lewis-Basen mit den leeren d-Orbitalen von Vanadium zurückgeführt werden. Lewis-Basen sind Al-O^- -Ionen oder Al-OH -Gruppen, die freie Elektronenpaare am Sauerstoff aufweisen. Die Molybdat-Katalysatoren enthalten je nach Behandlung Mo=O -, Mo-O-Mo - und Mo=S -Gruppen, die Elektronen zur Verfügung stellen können. Die reduzierten und sulfidierten Systeme weisen Mo^{x+} - mit $x \leq 5$ und Ni° -Spezies auf, die als

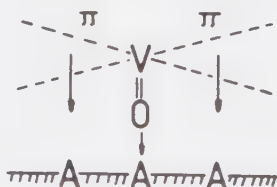
Donatoren wirken können. Da die Molybdat-Katalysatoren durch freie Aluminiumoxid-Flächen gekennzeichnet sind und VO-TPP auf Aluminiumoxid adsorbiert wird, kann man annehmen, daß VO-TPP vorzugsweise mit dem Träger wechselwirkt.

Die Ramanspektren der VO-TPP-Molybdat-Proben unterscheiden sich durch eine Verbreiterung der Bande zwischen $1550-1600\text{ cm}^{-1}$ von dem Spektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 . In diesem Frequenzintervall treten die Phenylschwingung sowie die Streckschwingung $\nu(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$ und die Deformationschwingung $\delta(\text{C}_\beta-\text{H})$ auf. Da die Spektren verrauscht sind, kann man nicht eindeutig eine Wechselwirkung des Makrozyklus mit der Katalysator-Oberfläche in Betracht ziehen.

Struktur 6 und 7 geben schematisch die Möglichkeiten der Wechselwirkung von VO-TPP mit der Katalysator-Oberfläche wieder.



Struktur 6



Struktur 7

A Akzeptor
D Donor



Die Ramanspektren der VO-TPP/Katalysator-Proben weisen auf die Wechselwirkung von Oberflächen-Donorgruppen mit den leeren d-Orbitalen des Vanadiumions hin. Dieser Adsorptionsmechanismus ist in Struktur 6 zu erkennen. Da keine wesentlichen Verschiebungen der Porphyrin-Banden auftreten, kann auf die Wechselwirkung des π -Systems mit Oberflächen-Akzeptorgruppen aus den Ramanspektren nicht geschlossen werden.

Für Struktur 7 geben die Ramanspektren keine Hinweise. Man kann sich vorstellen, daß durch Bindung von VO-TPP an Akzeptorstellen über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs, die $p\pi-d\pi$ -Donoreigenschaft des Sauerstoffs zum Vanadium nicht wesentlich beeinflusst wird. Somit wird keine Verschiebung der VO-Streckschwingung erwartet. Die Bildung von Struktur 7 kann durch Vergiftung der sauren Oberflächenzentren mit Pyridin unterdrückt werden. So wurde VO-TPP auf Al_2O_3 adsorbiert, welches mit Pyridin vorbehandelt wurde. Im IR-Spektrum der VO-TPP/ Al_2O_3 -Py-Probe können Pyridin-Banden beobachtet werden, die auf eine Vergiftung der Lewis-sauren Al^{3+} (cus)-Plätze hinweisen.

In Abbildung 19 ist das Ramanspektrum von VO-TPP adsorbiert auf Al_2O_3 -Py dargestellt. In Tabelle 16 sind die Ramanbanden von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py zusammengestellt. Für VO-TPP/ Al_2O_3 -Py ist die Streckschwingung $\nu(C_{\alpha}-N)$ bei 1357 cm^{-1} um 12 cm^{-1} und die Streckschwingung $\nu(C_{\beta}-C_{\beta})$ um 5 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen im Vergleich zu den Werten von VO-TPP/KBr verschoben.

Die Bande bei 1369 cm^{-1} und bei 1555 cm^{-1} wurden als empfindlich bezüglich des Oxidationszustandes des Metalls und der Elektronendichte des Porphyrinringes eingestuft (129, 130). So wird die Ramanbande bei 1374 cm^{-1} für Ferricytochrom c durch Reduktion zu Ferrocytochrom c nach 1362 cm^{-1} verschoben. Durch die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} konnte eine Verschiebung der Bande bei 1562 cm^{-1} nach 1548 cm^{-1}

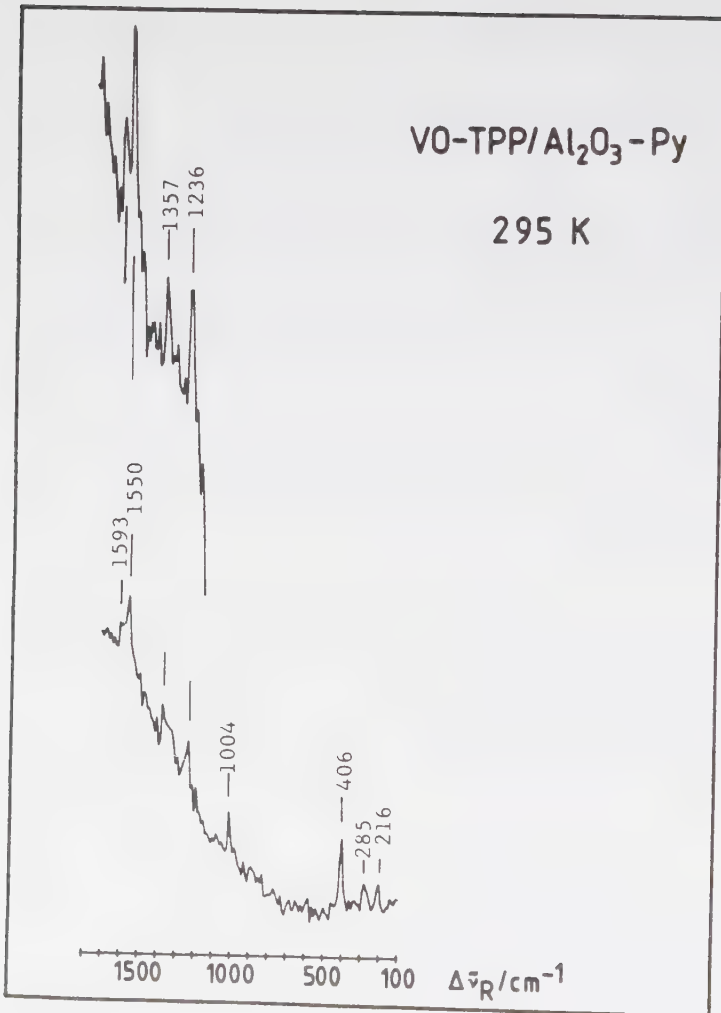
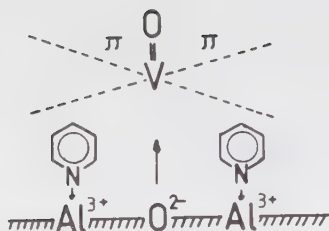


Abb. 19 Ramanspektrum von VO-TPP adsorbiert auf Pyridin-vergiftetem Aluminiumoxid

beobachtet werden. Im Ramanspektrum von Vanadyl-Etioporphyrin (VO-EP) wurde eine Bande bei 1372 cm^{-1} beobachtet. Für VO-EP¹⁻ wird die Bande nach 1370 cm^{-1} und für VO-EP²⁻ nach 1362 cm^{-1} verschoben (130). Für VO-TPP tritt eine Ramanbande bei 1555 cm^{-1} auf, das für VO-TPP²⁻ bei 1548 cm^{-1} liegt (130). Die Verschiebung der Ramanbanden zu kleineren Frequenzen infolge der Erhöhung der negativen Ring-Ladungsdichte wurde durch Auffüllen der π^* -Orbitale des Porphyrins erklärt.

Die Erklärung der erhöhten Elektronendichte im Porphyrinring bestünde somit in der Annahme, daß in Anwesenheit von Pyridin die Ladung, die von Oberflächen-Donatoren über V^{4+} an den Makrozyklus übertragen wird, durch Elektronensog der Lewis-sauren Zentren nicht entfernt wird. Zusätzlich kann anhand von Struktur 8 erkannt werden, daß die Wechselwirkung der O^{2-} -Ionen mit der VO-Gruppe durch das koordinativ an $Al^{3+}(\text{cus})$ -Stellen gebundene Pyridin sterisch gehindert ist. Als Folge der verringerten Wechselwirkung zwischen Lewis-Basen mit VO-TPP kann keine Rotverschiebung der VO-Streckschwingung nach ca. 980 cm^{-1} im Ramanspektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py beobachtet werden. Da trotz Vergiftung der Lewis-sauren Zentren von Al_2O_3 das Vanadyl-Porphyrin adsorbiert wird, kann man folgern, daß die Adsorption unter maßgeblicher Beteiligung von Lewis-Basen erfolgt.

Struktur 8 stellt schematisch die mögliche Wechselwirkung von VO-TPP mit Pyridin-vorbehandeltem Aluminiumoxid dar.



Struktur 8

5.3.2. Elektronische Spektren

Die Remissionsspektren der VO-TTP/Katalysator-Systeme sind in Abbildung 20 und 21 dargestellt. Die entsprechenden elektronischen Übergänge sind zahlenmäßig in Tabelle 17 aufgeführt.

Alle Abbildungen weisen das typische Elektronenspektrum von VO-TTP in Cyclohexan auf. Die Lage der β -Bande schwankt zwischen 539 und 547 nm, während die Soret-Bande Werte zwischen 420 und 427 nm annimmt. Die Schultern unterhalb und oberhalb des intensiven Übergangs um 543 nm treten als Folge von Schwingungskopplungen auf. Man kann annehmen, daß die Mesomerie des Porphyrin-Systems nach der Adsorption erhalten bleibt.

Zusätzlich zu den charakteristischen VO-TTP-Übergängen beobachtet man eine schwache Bande zwischen 616-651 nm, die für die Systeme VO-TTP/ Al_2O_3 , VO-TTP/ Al_2O_3 -Py und VO-TTP/Mol2Al-ox. besser ausgeprägt ist als für die VO-TTP/

Tabelle 17 Vergleich der Elektronenspektren von VO-TPP in Cyclohexan und von VO-TPP/Katalysator adsorbiert bei Raumtemperatur. (Werte in nm)

VO-TPP	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -Py	Mol2Al-ox.	Mol2Al-red.	Mol2Al-sulf.	Ni ₃ Mol2Al-red.
	621 s	620 s	651 ss	616 ss		616 ss
586 Sch	574 Sch	575 Sch	575 Sch	578 Sch	586 Sch	
547 st	539 st	540 st	543 st	539 st	543 st	541 st
508 Sch	504 Sch	505 Sch			497 Sch	
420 sst	420 sst	423 sst	426 sst	424 sst	427 sst	427 sst
	349 ss	350 m		329 m	347 m	340 m
280 s	308 m	318 Sch	284 sst		319 Sch	
273 s	264 s					
	257 s					
	252 s					
	246 Sch					

Mol2Al-red.-, VO-TPP/Mol2Al-sulf.- und VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.-
Proben.

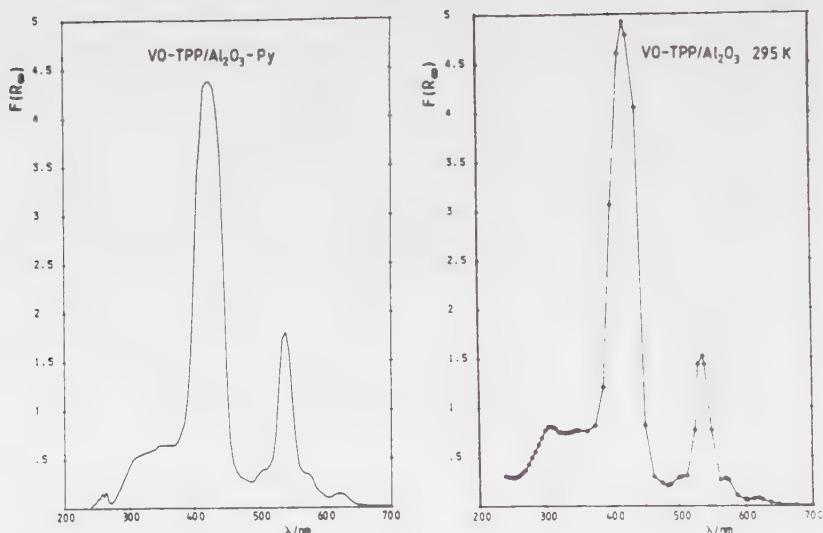


Abb. 20 Elektronenspektrum von VO-TPP adsorbiert auf Al_2O_3
und auf Pyridin-vorbehandeltem Al_2O_3

Aus der Literatur (113) ist bekannt, daß im Bereich zwischen 500-700 nm die Ligandenfeld-Übergänge von $\text{V}^{4+}(\text{d}^1)$ liegen, die im VO-TPP-Spektrum von den $\pi-\pi^*$ -Banden überlagert sind (113). Für VO-TPP wurde der $\text{b}_{2g}(\text{d}_{xy}) \rightarrow \text{b}_{1g}(\text{d}_{x^2-y^2})$ -Übergang bei ungefähr 500 nm errechnet. Im allgemeinen tritt dieser d-d Übergang im freien Molekül zwischen 550-625 nm auf (113).

Man kann sich vorstellen, daß durch Wechselwirkung mit der Katalysator-Oberfläche eine Verschiebung der Ligandenfeld-Bande von V^{4+} zu höheren Wellenlängen eintreten kann. Dieser Effekt wurde von Mannix und Zipp (131) beobachtet. Sie haben

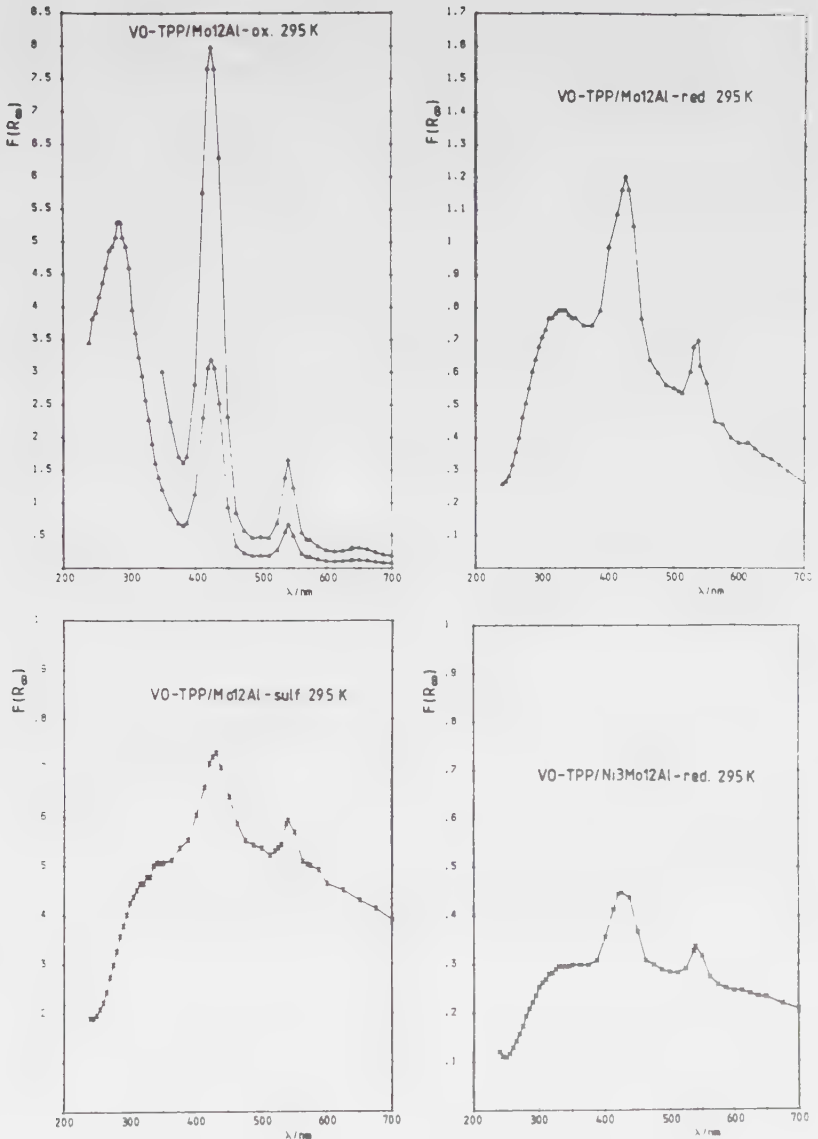


Abb. 21 Elektronenspektren von VO-TPP adsorbiert auf dem oxidierten, reduzierten und sulfidierten Mo12Al-Katalysator sowie auf dem reduzierten Ni3Mo12Al-Katalysator

den Einfluß von Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorkapazität auf die Elektronenspektren verschiedener Vanadyl-Komplexe untersucht und die Rotverschiebung der $b_2(d_{xy}) \rightarrow e(d_{xz}, d_{xy})$ - und $b_2(d_{xy}) \rightarrow b_1(d_{x^2-y^2})$ -Übergänge festgestellt, wenn das Lösungsmittel ein starker Donor ist und als sechster Ligand die C_{4v} -Symmetrie der VO^{2+} -Gruppe in eine oktaedrische Geometrie umwandelt.

Anhand der oben zitierten Arbeit kann das Auftreten der schwachen Bande zwischen 616-651 nm für alle VO-TPP/Katalysator-Proben einem d-d-Übergang von V^{4+} zugeschrieben werden, der durch Wechselwirkung mit Donatoren der Oberfläche zu höheren Wellenlängen verschoben wird und so nicht mehr durch die Porphyrin-Banden überlagert wird. Die Elektronenspektren deuten somit auf den mit Struktur 6 vorgeschlagenen Adsorptionsmechanismus hin (Kap. 5.3.1.). Eine Wechselwirkung zwischen π -System von VO-TPP und der Oberfläche geht aus den Elektronenspektren der VO-TPP/Katalysator-Proben nicht eindeutig hervor, da die Verschiebung der Bandenlagen gering ist.

Andere Möglichkeiten, die zum Auftreten eines zusätzlichen elektronischen Übergangs führen können, sind wie folgt aufgeführt:

Durch Ringoxidation kann eine Bande um 615 nm auftreten (132). Die Bildung von kationischen Porphyrin-Komplexen ist im elektronischen Spektrum durch Übergänge oberhalb von 600 nm zu erkennen (129).

Wird das Porphyrin zu Chlorin hydriert, so tritt ein intensives Signal zwischen 600-700 nm auf (109). Durch Adsorption bei Raumtemperatur ist es unwahrscheinlich, daß durch Wechselwirkung mit der Katalysator-Oberfläche eine Hydrierung des Porphyrins stattfinden kann.

Sechsfach koordinierte $O=MoTPP(X)$ -Komplexe, wobei X ein anionischer Ligand wie Cl und OH ist, weist neben den typischen Porphyrin-Banden ein schwaches Signal um 675 nm (134) auf. In diesem Fall entspricht die Bande einem Porphyrin-Übergang.

Eine Bestätigung, daß VO-TPP über V^{4+} mit Oberflächen-Donorgruppen wechselwirkt, liefert das Auftreten der Bande bei 620 nm im Elektronenspektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py. Pyridin vergiftet die Lewis-sauren Zentren von Al_2O_3 und verhindert dadurch die Ringoxidation des adsorbierten Vanadyl-Porphyrins. Somit entspricht die Bande bei 620 nm einem d-d-Übergang.

Wie die Ramanspektren liefern auch die Elektronenspektren der VO-TPP/Katalysator-Proben keinen Hinweis für Struktur 7.

In Tabelle 17 sind die ermittelten Bandenlagen im Elektronenspektrum von VO-TPP adsorbiert auf Pyridin-vergiftetem Aluminiumoxid zusammengestellt. In Abbildung 20 ist das Remissionsspektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py dargestellt.

Im Spektrum der VO-TPP/Cyclohexanlösung erkennt man zwei schwache Banden bei 273 nm und 280 nm. Durch Adsorption treten Signale bei 308 nm und 349 nm auf. Man könnte annehmen, daß diese den $O^{2-} \rightarrow V^{4+}$ -Ladungs-Übertragungsbanden, die beträchtlich rotverschoben sind, entsprechen. Diese Rotverschiebung kann durch Verringerung der Sauerstoff-Vanadium-Ladungsübertragung infolge der Wechselwirkung von VO-TPP mit basischen Oberflächen-Gruppen bewirkt werden. Im Spektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py können neben VO-Ladungs-Übertragungsbanden bei 318 nm und 350 nm typische $\pi-\pi^*$ -Übergänge des adsorbierten Pyridins bei 252, 257 und 264 nm beobachtet werden.

Die Zuordnung der VO-Banden zwischen 300-350 nm für Molybdat-Katalysatoren ist dadurch erschwert, daß für Mol2Al-ox. die Ladungs-Übertragungsbande $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ um 284 nm auftritt (Tabelle 17) (Kap.4.2.4.1.). Im reduzierten und im sulfidierten Zustand werden elektronische Übergänge oberhalb von 300 nm beobachtet (Kap. 4.2.4.1.).

5.3.3. ESR-Spektren

Die ESR-Aufnahmen der VO-TPP/Katalysator-Systeme wurden unter Stickstoff und anschließend in Luft durchgeführt. Das ESR-Spektrum der Porphyrin-Molybdat-Proben ist durch zwei Signale charakterisiert. Signal A wird der VO^{2+} -Gruppe zugeordnet und Signal B entspricht der Mo^{5+} -Spezies.

V^{4+} und Mo^{5+} sind d^1 -Systeme und dadurch für ESR-Untersuchungen geeignet. In Abbildung 22 ist ein typisches unter Stickstoff aufgenommenes ESR-Spektrum von VO-TPP adsorbiert auf Katalysatoren dargestellt.

In Stickstoff konnten für alle Proben zwei ESR-Signale beobachtet werden, die der VO^{2+} -Gruppe zuzuordnen sind. Die Verdoppelung von Signal A kann zwei unterschiedlichen VO^{2+} -Zentren zugeschrieben werden, die sich durch ihre A_H -Werte unterscheiden und kommt nicht durch Hyperfeinwechselwirkung derselben paramagnetischen Spezies zustande. Dies kann durch die Änderung der relativen Intensitäten der zwei Signale von Probe zu Probe und durch die unterschiedliche Stabilität der beiden Zentren in Luft bewiesen werden. Der A_L -Bereich ist komplex, weist aber darauf hin, daß die zwei VO^{2+} -Spezies unterschiedliche Werte haben. Die genaue Bestimmung der A_L - und g_L -Werte ist nicht möglich (135). Tabelle 18 zeigt die spektroskopischen Parameter der VO^{2+} -Spezies der VO-TPP/Katalysator-Systeme.

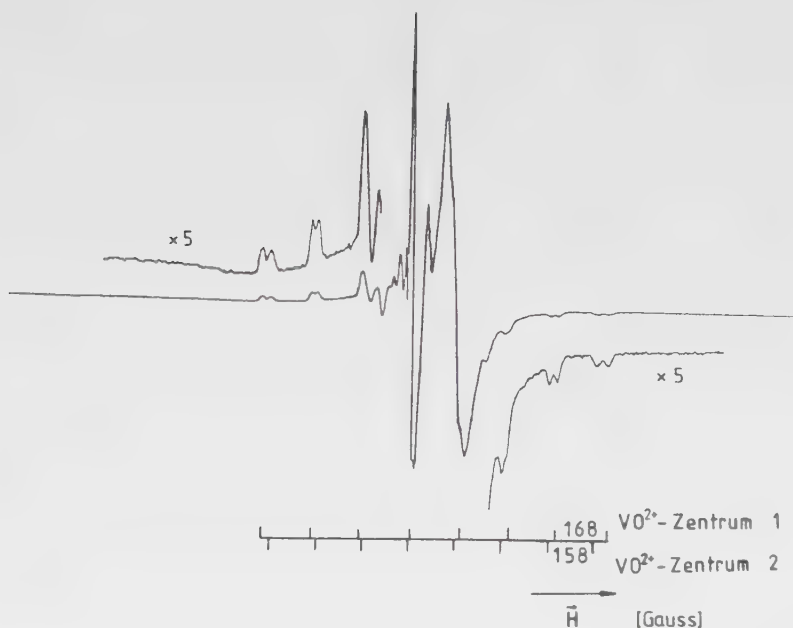


Abb. 22 ESR-Spektrum von VO-TPP/Mol2Al-sulf. aufgenommen unter Stickstoff bei Raumtemperatur

Tabelle 18 Darstellung der ESR-Parameter der VO^{2+} -Zentren der VO-TPP/Katalysator-Systeme

VO^{2+} - Zentrum	$g_{ }$	$g_{\perp}$	$A_{ }$		$A_{\perp}$	
			Gauss	10^4 cm^{-1}	Gauss	10^4 cm^{-1}
1	1.970	1.986	168	155	58	54
2	1.971	1.989	158	145	51	47

Die g-Werte sind mit einer Genauigkeit von ± 0.003 , die A-Werte mit ± 1 Gauss und $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Werden die Proben in Kontakt mit Luft gebracht, so verschwindet das VO^{2+} -Zentrum 2 vollkommen und das ESR-Spektrum weist nur das Signal der VO^{2+} -Spezies 1 auf.

In Tabelle 19 sind zum Vergleich Literaturwerte der ESR-Parameter von VO-TPP in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Das feste H_2TPP wird zur magnetischen Verdünnung verwendet.

Tabelle 19 ESR-Daten von VO-TPP in verschiedenen Lösungsmitteln (136)

Lösungs- mittel	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$		$A_{\perp}$	
			Gauss	10^4 cm^{-1}	Gauss	10^4 cm^{-1}
CHCl_3	1.966	1.985	175	161	59	55
CS_2	1.965	1.990	173	159	61	57
H_2TPP	1.966	1.985	175	161	59	55

$g_{\parallel}$ ist mit einer Genauigkeit von ± 0.0003 , $g_{\perp}$ mit ± 0.0005 sowie $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$ mit ± 1 Gauss und $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Durch Vergleich mit den Literaturwerten kann festgestellt werden, daß das VO^{2+} -Zentrum 1 fast gleich große A-Werte wie VO-TPP in Lösung aufweist. Zentrum 2 hat kleinere A-Werte als Zentrum 1. Es ist schwierig den Faktor zu bestimmen, der für die Verringerung der Hyperfeinaufspaltungskonstante verantwortlich ist.

Wüthrich (137) untersucht den Zusammenhang zwischen der isotropen Feinaufspaltung A_{iso} und der Natur der äquatorialen Liganden in VO^{2+} -Komplexen. Den gegenseitigen Einfluß hat er auf Kovalenzeffekte zurückgeführt.

Da die A-Werte für Zentrum 2 kleiner als für die Spezies 1 sind, wird der Betrag von $|A_{\text{iso}}|$ verringert und die Elektronenladung am Vanadiumkern herabgesetzt (135). Durch die Adsorption von VO-TPP wird für Zentrum 2 die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons am Vanadiumkern verringert.

Das Auftreten von zwei VO^{2+} -Zentren in den ESR-Spektren der VO-TPP-Katalysator-Proben kann auf die Adsorption des Vanadyl-Porphyrins an unterschiedlichen Oberflächenplätzen zurückgeführt werden. So wird für Zentrum 1 die Elektronenladung am Vanadiumkern durch die Adsorption im Vergleich zur Lösung nur geringfügig herabgesetzt. Zentrum 2 entspricht einem VO-TPP-Molekül, das auf einem reaktiveren Platz adsorbiert ist, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons am Vanadiumkern verglichen mit Zentrum 1 verringert ist. Dieser Elektronensog kann durch Wechselwirkung des Porphyrins mit Elektronen-Akzeptoren bewirkt werden. Das ESR-Signal von Zentrum 2 verschwindet, wenn die Probe in Kontakt mit Luft kommt.

Zur Identifizierung der Oberflächenplätze, die für die Adsorption von VO-TPP zuständig sind, wurde die Imprägnierung mit Vanadyl-Porphyrin eines mit Pyridin vorbehandelten Aluminiumoxids durchgeführt. Das ESR-Spektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py weist nur das Signal A des luftbeständigen Zentrums 1 mit $A_{\parallel}=172$ Gauss und $A_{\perp}=60$ Gauss auf. Diese Werte entsprechen denen von VO-TPP in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 19). Pyridin zerstört somit die Adsorptionsplätze, die für die Bildung von Zentrum 2 verantwortlich sind und unterdrückt die schwache Delokalisation der Ladungsdichte des ungepaarten Elektrons am Zentrum 1.

Es ist bekannt, daß auf Al_2O_3 adsorbiertes Pyridin Bindungen mit koordinativ ungesättigten Al^{3+} -Ionen eingeht. Das ESR-Spektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py beweist somit, daß Zentrum 2 durch Adsorption von VO-TPP an Lewis-sauren Zentren wie $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ gebildet wird. Man kann sich einen Adsorptionsmechanismus entsprechend Struktur 7 vorstellen. Das π -System des Porphyrins kann als Donor mit den Lewis-sauren Plätzen der Katalysator-Oberfläche als Akzeptoren wechselwirken und dadurch die Elektronenladung am Vanadiumkern verringern. Die Bindung von VO-TPP an die Oberfläche findet dabei über den Sauerstoff der VO-Gruppe statt. In Luft kann es zur Anlagerung von Wasser an die $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ -Ionen kommen und dadurch wird die Wechselwirkung zwischen π -System des adsorbierten VO-TPP und den Lewis-sauren Oberflächenplätzen verhindert. Dieser Effekt erklärt die Luftempfindlichkeit von Zentrum 2 (Struktur 7). Die Bindung von VO-TPP an die Oberfläche über den Sauerstoff der VO-Gruppe wird durch Wasser wahrscheinlich nicht gelöst. Für eine Bindung dieser Art kann ein ESR-Signal entsprechend den Porphyrin-Lösungen erwartet werden. Dieses Signal kann von jenem der Struktur 6 durch Registrieren in Luft wahrscheinlich nicht unterschieden werden.

Durch die Donorkapazität des π -Systems des Porphyrins können Radikal-Kationen auftreten. Da der ESR-Bereich um $g=2$ äußerst komplex ist, kann die Existenz von Porphyrin-Radikalen nicht nachgewiesen werden (135). Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß durch Wechselwirkung mit den Katalysatoren Radikale gebildet werden.

Naccache et al. (138) haben mit der Methode der Elektronenspinresonanz die Bildung von Radikal-Kationen von mehrkernigen Aromaten wie zum Beispiel Perylen auf der Oberfläche von Al_2O_3 und von MoO_3 - Al_2O_3 -Katalysatoren untersucht. Sie haben festgestellt, daß für das Auftreten der Radikal-Kationen Lewis-saure Zentren wie Al^{3+} - oder Mo^{6+} -Ionen verantwortlich sind. Während Mo^{6+} ein Elektron des aromatischen Moleküls

abstrahieren kann, bildet Aluminiumoxid nur einen schwachen Ladungs-Übertragungskomplex mit der elektronenreichen Verbindung aus. Nur in Gegenwart von O_2 als Akzeptor konnten für Al_2O_3 Radikal-Kationen der Aromaten nachgewiesen werden. Die Bedeutung der Brönsted-Acidität wurde dadurch ausgeschlossen, daß die Konzentration der Radikal-Kationen mit steigender Dehydratisierungstemperatur wächst. Nach Vergiftung der sauren Zentren mit Pyridin konnten die Autoren keine Radikal-Kationen mehr nachweisen. Die aromatischen Moleküle werden somit durch Wechselwirkung ihres π -Systems mit Lewis-sauren Zentren adsorbiert. Diese Arbeit bekräftigt die Aussage, daß das luftempfindliche Zentrum 2 durch Wechselwirkung des π -Systems des Porphyrins als Elektronen-Donor mit Lewis-sauren Oberflächenplätzen auftritt.

Im Zusammenhang mit ESR-Messungen an VO-TPP/Katalysator-Systemen wobei zwei VO^{2+} -Spezies und ein luftempfindliches Zentrum detektiert werden konnten, wird die folgende Arbeit zitiert. Mitchell und Scott (126) haben für VO-TPP/ SiO_2 - Al_2O_3 in Luft zwei VO^{2+} -ESR-Signale erhalten, auf Grund derer sie die Bildung eines Porphyrin-Proton-Komplexes postulieren. Ein zweites, luftempfindliches VO^{2+} -ESR-Signal wurde nach dem Einsatz von Vanadyl-Etioporphyrin in Kontakt mit einem sulfidierten Molybdat-Katalysator bei der Hydro-entschwefelung von Thiophen erhalten. Als luftempfindliche Spezies wurde ein hydriertes Porphyrin wie zum Beispiel VO-Phlorin vorgeschlagen.

Wie die vorliegende Arbeit beweist, treten VO-Porphyrin-Spezies schon durch Adsorption an Lewis-sauren Zentren der Katalysator-Oberfläche auf und nicht erst durch thermische Behandlung der VO-Porphyrin/Katalysator-Systeme.

Da die Elektronenladung am Zentrum 1 im Vergleich zu VO-TPP-Lösungen (Tabelle 18, 19) nur minimal geringer ist, muß angenommen werden, daß neben den Donoreigenschaften des

π -Systems des Porphyrins ein weiterer Elektronen-Akzeptor-Effekt des Porphyrins vorhanden sein muß, der den Elektrophilensog durch saure Oberflächengruppen ausgleicht. Man könnte sich vorstellen, daß basische Oberflächen-Gruppen mit den leeren d-Orbitalen des Vanadiumions wechselwirken und durch Abgabe von Elektronen für eine fast ungestörte Ladungsverteilung des d^1 -Elektrons verantwortlich sind (Struktur 6 in Kap. 5.3.1.).

Durch Vergiftung der Lewis-sauren Al^{3+} -Plätze mit Pyridin erkennt man anhand des ESR-Spektrums von VO-TPP/ Al_2O_3 -Pyridin, daß die schwache Delokalisation des d^1 -Elektrons für Zentrum 1 aufgehoben wurde. Es kann somit gefolgert werden, daß die Lewis-sauren Oberflächenplätze für die schwache Delokalisation verantwortlich sind. Zusätzlich kann eine Bindung von VO-TPP über den Sauerstoff der VO-Gruppe an die Oberfläche ausgeschlossen werden (Struktur 7 in Kap. 5.3.1.). Der Adsorptionsmechanismus, der für das Auftreten von Zentrum 1 zuständig ist, wird mit Struktur 6 (Kap. 5.3.1.) dargestellt.

Für das luftempfindliche VO^{2+} -Zentrum 2 sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem π -System von VO-TPP und den Lewis-sauren Oberflächengruppen verantwortlich.

Eine Möglichkeit den Elektronenfluß zwischen VO-TPP und der Katalysator-Oberfläche zu verfolgen besteht in der Untersuchung von Signal B, das der Mo^{5+} -Spezies entspricht. Dazu wird die Mo^{5+} -Spinkonzentration vor und nach der Adsorption von VO-TPP verglichen, um so eine eventuelle Änderung der Oxidationszahl von Mo^{5+} zu erkennen.

Unter der Voraussetzung, daß durch Reduktion die gesamte Anzahl von Mo^{6+} -Ionen in Mo^{5+} -Ionen überführt wird, enthält 1 Mol MoO_3 $6.03 \cdot 10^{23}$ Mo^{5+} -Spins. Für die Monoschichtbeladung, entsprechend 12 Gewichtsprozenten MoO_3 , können für ein Gramm

Katalysator $5.02 \cdot 10^{20}$ Mo^{5+} -Spins errechnet werden. Tabelle 20 enthält die Spinkonzentration von Mo^{5+} pro Gramm Katalysator vor und nach der Adsorption von VO-TPP, die aus den ESR-Spektren entnommen wird.

Tabelle 20 Anzahl von Mo^{5+} -Spins/g Katalysator vor und nach der Beladung mit VO-TPP

VO-TPP/Katalysator	Spins/g $\times 10^{-18}$	Katalysator	Spins/g $\times 10^{-18}$
VO-TPP/Mo12Al-ox.	1.74	Mol2Al-ox.	2.30
VO-TPP/Mol2Al-red.	8.71	Mol2Al-red.	6.95
VO-TPP/Mol2Al-sulf.	4.96	Mol2Al-sulf.	2.89
VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.	1.39	Ni3Mol2Al-red.	1.60

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die Spinkonzentrationen vor und nach der Beladung mit VO-TPP im Rahmen der ESR-Fehlergrenze von $\pm 30\%$ überein. Die so bestimmten Mo^{5+} -Konzentrationen entsprechen maximal zwei Prozent der Gesamtzahl von Molybdänatomen auf der Oberfläche. Die Konzentration der Mo^{5+} -Spins/g (Tabelle 20) liegt im Bereich der Konzentration von VO-TPP ausgedrückt in VO^{2+} -Spins/g (Tabelle 21). Daher müßte im Fall der oxidativen beziehungsweise der reduktiven Adsorption aller VO-TPP-Moleküle an Mo^{5+} -Spezies der Molybdat-Katalysatoren eine 100-prozentige Änderung der Anzahl der Mo^{5+} -Spins zu beobachten sein. Ein solcher Adsorptionsmechanismus konnte nicht nachgewiesen werden.

Dem Signal B entspricht eine asymmetrische ESR-Linie, für die Durchschnittswerte angegeben werden können $g=1.93 \pm 0.01$ und $\Delta H=60-70$ Gauss. Die Asymmetrie der Bande kann als nicht-aufgelöstes axiales Signal mit $g=1.91 \pm 0.01$ und $g_1=1.95 \pm 0.01$ interpretiert werden.

Dufaux et al. (139) schlagen für die Mo^{5+} -Spezies eine quadratisch-pyramidale Konfiguration (C_{4v}) vor. Das Mo^{5+} befindet sich dabei an der Oberfläche.

Wie aus Tabelle 20 zu erkennen ist, weist der Mo^{5+} -Katalysator ein Mo^{5+} -ESR-Signal auf. Die Existenz von Mo^{5+} in oxidierten Molybdat-Katalysatoren wurde im ESR-Spektrum in einigen Arbeiten (139-141) nachgewiesen. Die Bildung von Mo^{5+} während des Kalzinierungsprozesses oder der Evakuierung des oxidischen Molybdat-Katalysators wurde auf das Auftreten von MoO_3 zurückgeführt. Es konnte festgestellt werden (140), daß durch Kalzinierung des nichtgetragenen MoO_3 und der Volumenphase MoO_3 Sauerstoff dissoziiert wird und ein geringer Anteil an Mo^{5+} gebildet wird. Die Spinkonzentration von Mo^{5+} nimmt mit steigendem Anteil an MoO_3 zu (140).

Die unterschiedlichen Mo^{5+} -Konzentrationen, die für die Molybdat-Katalysatoren entsprechend Tabelle 20 bestimmt wurden, können durch die jeweilige Vorbehandlung erklärt werden: So konnten LoJacono et al. (140) beobachten, daß durch Sulfidierung in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre bei 620 K die Intensität des Mo^{5+} -Signals verringert wird. Ein Grund dafür kann die Bildung von Mo^{x+} -Spezies mit $x \leq 4$ sein. Eine entsprechende Verringerung des Anteils von Mo^{5+} im Vergleich zu Mo^{5+} -red. auch für den Nickel-promotierten Katalysator wird durch Ergebnisse von Delgado Olivera et al. (121) verständlich. Sie finden in Gegenwart von Nickel einen erhöhten Reduktionsgrad des Molybdat-Katalysators.

Um festzustellen, ob durch Adsorption von VO-TPP ein Elektronenaustausch zwischen V^{4+} und der Oberfläche stattfindet, werden in Tabelle 21 die mit der Neutronenaktivierungsanalyse (Tabelle 1) bestimmten Vanadium-Konzentrationen nach Umrechnung in $VO^{2+} \cdot 10^{18}$ Spins/g Katalysator mit der Spinkonzentration aus den ESR-Spektren verglichen. Bei dieser Berechnung wurde die Annahme gemacht, daß sich die quantitativ bestimmte Vanadiummenge nur aus V^{4+} zusammensetzt. Demnach entspricht 1 Mol VO-TPP (50.94 g V) $6.02 \cdot 10^{23}$ VO^{2+} -Spins.

Tabelle 21 Spinkonzentration ausgedrückt in VO^{2+} -
Spins/g Katalysator

VO-TPP/Katalysator	ppm V	Analyse Spins/g $\times 10^{-18}$	ESR Spins/g $\times 10^{-18}$
VO-TPP/ Al_2O_3	270	3.18	3.19
VO-TPP/ Al_2O_3 -Py	250	2.95	2.59
VO-TPP/Mo12Al-ox.	233	2.75	3.38
VO-TPP/Mo12Al-red.	247	2.91	3.48
VO-TPP/Mo12Al-sulf.	163	1.92	1.53
VO-TPP/Ni3Mo12Al-red.	268	3.16	2.99

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die berechneten Spinkonzentrationen mit den entsprechenden ESR-Werten im Rahmen der Fehlergrenzen (Analyse: $\pm 10\%$; ESR: $\pm 30\%$) überein. Wegen dieser großen Fehlergrenzen ist die Aussage, daß der Oxidationszustand des Vanadiums bei der Adsorption von VO-TPP unverändert bleibt, nicht eindeutig möglich.

5.3.4. Zusammenfassung

Da die Spektren der untersuchten Systeme denselben Trend aufweisen, gelten die Vorschläge zum Adsorptionsmechanismus von VO-TPP für alle Katalysatoren. Die Ergebnisse der Raman-, der Diffusen Reflexionsspektroskopie und der Methode der Elektronenspinresonanz der durch Porphyrin-Adsorption bei Raumtemperatur hergestellten VO-TPP/Katalysator-Systeme können wie folgt zusammengefaßt werden:

Anhand der Ramanspektren, die durch eine Rotverschiebung der V=O-Bindung gekennzeichnet sind, kann auf eine Wechselwirkung von Lewis-basischen Oberflächengruppen mit den leeren d-Orbitalen von V^{4+} geschlossen werden. Die Annahme dieses Adsorptionsmechanismus wird dadurch unterstützt, daß VO-TPP auch nach der Vergiftung der Lewis-sauren Plätze mit Pyridin auf Aluminiumoxid adsorbiert wird.

Eine Wechselwirkung des π -Systems von VO-TPP mit der Oberfläche geht aus den Ramanspektren nicht hervor, weil die Porphyrin-Schwingungen kaum verschoben sind.

Im elektronischen Spektrum der VO-TPP/Katalysator-Systeme tritt neben den typischen Porphyrin-Übergängen eine schwache Bande zwischen 616-651 nm auf, die einer Rotverschiebung von d-d-Übergängen des V^{4+} -Ions als Folge der Wechselwirkung von Oberflächen-Donatoren mit der VO-Gruppe zugeordnet wurde.

Im ultravioletten Bereich können die Ladungs-Übertragungsbanden von $O^{2-} \rightarrow V^{4+}$ beobachtet werden, die durch Schwächung der $\pi\pi$ - $d\pi$ -Rückbindung durch Koordination eines Elektronen-Donators an die quadratisch-pyramidale VO^{2+} -Gruppe zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Die $\pi-\pi^*$ -Übergänge des Porphyrins sind nach der Adsorption etwas verbreitert, aber kaum verschoben. Man kann somit folgern, daß durch Adsorption von VO-TPP die Mesomerie des π -Systems fast ungestört bleibt.

Die ESR-Aufnahmen aller VO-TPP/Katalystor-Systeme weisen in Stickstoff zwei chemisorbierte VO^{2+} -Zentren auf.

Die ESR-spektroskopischen Parameter von Zentrum 1 entsprechen jenen der VO-TPP-Lösungen. Die A-Werte sind etwas kleiner als in Lösung, was auf eine schwache Delokalisation des d^1 -Elektrons hinweist. Zentrum 1 der VO^{2+} -Gruppe kann infolge der Wechselwirkung basischer Oberflächen-Gruppen mit V^{4+} und einem Elektronenfluß vom π -System zu Lewis-sauren Plätzen der Oberfläche auftreten. Da das ESR-Signal einem fast ungestörten VO-TPP entspricht, kann man annehmen, daß es zu einer Kompensation der beiden Effekte Elektronenschub und Elektronensog kommt.

Durch Vorbehandlung von Aluminiumoxid mit Pyridin, welches die Lewis-sauren Oberflächenplätze blockiert, wird die schwache Delokalisation des Einzelektrons von Zentrum 1 aufgehoben. Es kann somit gefolgert werden, daß $Al^{3+}(cus)$ -Spezies für den Elektronensog verantwortlich sind.

Die Vergiftung der Lewis-sauren Zentren wirkt sich auch auf das Ramanspektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 -Py aus. In diesem Spektrum wird eine niederfrequente Verschiebung der $\nu(C\alpha-N)$ -Streckschwingung bei 1369 cm^{-1} beobachtet. Diese Verschiebung ist charakteristisch für anionische Porphyrinringe.

Durch Wechselwirkung von V^{4+} mit Donatoren und in Abwesenheit von Akzeptor-Gruppen wird die elektronische Ladung des π -Systems erhöht.

Das in Luft stabile Zentrum 1 entspricht somit der mit Hilfe der Raman- und der Diffusen Reflexionsspektroskopie nachgewiesenen Spezies.

Zentrum 2 der VO^{2+} -Gruppe ist durch eine stärker verringerte Elektronenladung am Vanadiumkern gekennzeichnet. Im ESR-Spektrum von $VO\text{-}TPP/Al_2O_3\text{-}Py$ kann Zentrum 2 nicht beobachtet werden. Da Pyridin bekanntlich die $Al^{3+}(cus)$ -Plätze vergiftet, kann die Verringerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons am Vanadiumkern durch Ladungsabgabe vom π -System des Porphyrins an Lewis-saure Oberflächenzentren verstanden werden. Die Bindung von $VO\text{-}TPP$ an die Oberfläche erfolgt für Zentrum 2 über den Sauerstoff der VO -Gruppe. Die Luftempfindlichkeit dieser Spezies kann durch Anlagerung von Wasser an $Al^{3+}(cus)$ -Ionen verstanden werden, so daß die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen π -System und den Lewis-sauren Oberflächenplätzen verhindert wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Vanadyl-Tetraphenylporphyrin wahrscheinlich flach auf der Katalysator-Oberfläche aufliegt und über die VO -Gruppe adsorbiert ist. Zwischen dem π -System des Porphyrins und den Akzeptor-Gruppen der Oberfläche kann es zu einer Ladungsübertragung kommen. Als Akzeptor-Gruppen kommen vor allem Lewis-saure Zentren in Frage.

5.4. In-situ spektroskopische Untersuchungen der thermisch behandelten Systeme

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden thermische Behandlungen der VO-TPP/Katalysator-Systeme in Wasserstoff als Modellexperimente zur hydrierenden Entmetallisierung durchgeführt.

Mit Hilfe der in-situ Raman- und der in-situ Diffusen Reflexionsspektroskopie sollen dabei eventuell während des Entmetallisierungsprozesses gebildete Zwischenstufen erfaßt werden. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen können nur die adsorbierten VO-TPP-Oberflächen-Spezies detektiert werden.

Aus der Literatur (16-20) ist bekannt, daß sich die Metalle während der hydrierenden Entmetallisierung mit geschwefelten Molybdat-Katalysatoren als Sulfide ablagern. Es wurde beobachtet, daß ein sulfidierter CoMo/Al₂O₃-Katalysator im Vergleich zu dem oxidierten die Metallabscheidung begünstigt (31,32).

Anhand von thermischen Behandlungen der VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Probe mit einem H₂/H₂S-Gemisch soll der Einfluß von Schwefelwasserstoff auf den Abbau von VO-TPP verfolgt werden.

Um zu testen, ob die Molybdat-Katalysatoren regeneriert werden können, wurden alle Porphyrin/Katalysator-Systeme nach der Wasserstoff-Behandlung bei 670 K und der Schwefelung mit H₂/H₂S bei 620 K mit feuchtem Sauerstoff behandelt. Mit Hilfe ihrer Raman- und ihrer Elektronenspektren konnte die Struktur der reoxidierten Molybdat-Katalysatoren analysiert werden.

5.4.1. Thermische Behandlung mit H_2

Alle VO-TPP/Katalysator-Systeme wurden bei 370, 470, 570 und 670 K jeweils eine Stunde mit Wasserstoff behandelt. Die Raman- und Elektronenspektren wurden in-situ bei Raumtemperatur in einer Schutzgasatmosphäre aufgenommen.

5.4.1.1. Ramanspektren

Die Ramanspektren der bei höheren Temperaturen behandelten VO-TPP/Katalysator-Systeme sind nicht immer von guter Qualität, da die Proben dunkel gefärbt sind. Durch Spektrenakkumulation wurde versucht, das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern.

5.4.1.1.1. VO-TPP/ Al_2O_3

Die Ramanspektren von Vanadyl-Tetraphenylporphyrin adsorbiert auf Aluminiumoxid und thermisch behandelt mit einem Wasserstoffstrom sind in Abbildung 23 dargestellt. Die Lage der Ramanbanden ist in Tabelle 22 angegeben.

Die typischen Porphyrin-Schwingungen in den Spektren aller VO-TPP/ Al_2O_3 -Proben sind kaum verschoben. Die rotverschobene V=O-Streckschwingung um 983 cm^{-1} kann in jedem Spektrum der thermisch behandelten Systeme beobachtet werden. Bis zu einer Wasserstoff-Behandlung bei 470 K können VO-TPP-Signale detektiert werden. Ab 570 K erkennt man nur einen Fluoreszenzuntergrund. Bei 670 K kann eine schwache, breite Bande bei 1585 cm^{-1} beobachtet werden, die nach einer Behandlung bei 770 K mit feuchtem Sauerstoff verschwunden ist. Das

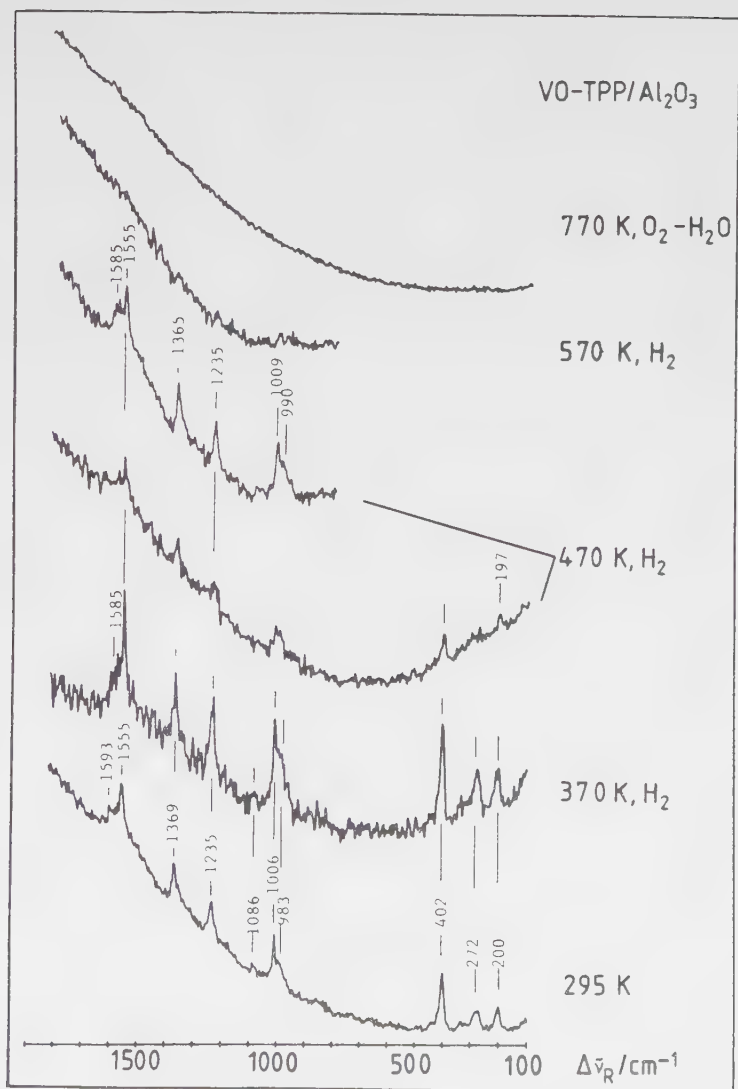


Abb. 23 Ramanspektren des thermisch behandelten VO-TPP/
Al₂O₃-Systems

Tabelle 22 Ramanspektren von VO-TPP/Al₂O₃ thermisch behandelt in einem Wasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff.
(Werte in cm⁻¹)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂ -H ₂ O
1593 m	1593 m	1585 m	1585 m		1585 s, br	
1555 sst	1555 sst	1555 sst	1555 sst			
1369 sst	1369 sst	1369 sst	1365 sst			
1235 st	1235 sst	1235 sst	1235 sst			
1072 m	1086 m	1086 s				
1006 st	1006 sst	1006 sst	1009 sst			
995 ss	983 st	983 st	990 st			
639 s						
397 sst	402 sst	402 sst	402 st			
332 s						
281 st	272 st	272 st				
198 st	200 st	200 st	197 m			

Spektrum der oxidativ behandelten Probe weist nur einen für Al_2O_3 typischen Fluoreszenzuntergrund auf. Dieser kann auf die Rückbildung der Oberflächen-Hydroxylgruppen (142) in Gegenwart von Wasser zurückgeführt werden.

5.4.1.1.2. VO-TPP/Mol2Al-ox.

In Abbildung 24 sind die Ramanspektren von VO-TPP adsorbiert auf dem oxidischen Molybdat-Katalysator zu sehen. Aus Tabelle 23 kann man die Bandenlage der Porphyrin-Schwingungen entnehmen.

Nach Wasserstoff-Behandlung bei 370 K treten die Porphyrin-Banden bei 1593, 1558, 1370, 1237, 1009, 986 und 402 cm^{-1} auf. Nach Behandlung bei 470 K kann man nur die $\nu(\text{C}_\beta\text{-C}_\beta)$ - und $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ -Banden bei 1555 cm^{-1} , die $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N})$ - und $\delta(\text{C}_\beta\text{-H})$ -Schwingungen bei 1369 cm^{-1} sowie die $\nu(\text{C}_m\text{-Ph})$ -Streckschwingung bei 1237 cm^{-1} erkennen. Der Bereich um 1000 cm^{-1} ist verrauscht und kann nicht analysiert werden. Man kann trotzdem annehmen, daß nach Wasserstoff-Behandlung bei 470 K VO-TPP-Spezies auf Mol2Al-ox. vorhanden sind. Ab 570 K können keine Porphyrin-Schwingungen mehr beobachtet werden. Das Ramanspektrum von VO-TPP/Mol2Al-ox. nach Behandlung im Wasserstoffstrom bei 570 K ist durch eine intensive Bande bei 1588 cm^{-1} und eine breite Bande um 1400 cm^{-1} gekennzeichnet. Bei einer Behandlungstemperatur von 670 K erhält man eine verrauschte Bande um 1616 cm^{-1} .

Einige Autoren (143,144) beschäftigen sich mit der Koksbildung während katalytischer Prozesse. Das Auftreten von IR-Banden bei 1592 cm^{-1} und 1602 cm^{-1} (143) sowie bei 1585 cm^{-1} und bei 1605 cm^{-1} (144) wurden als Koks-Schwingungen interpretiert. Die Bande bei 1585 cm^{-1} wurde den Ringschwingungen von Koks mit aromatischer Struktur zugeordnet.

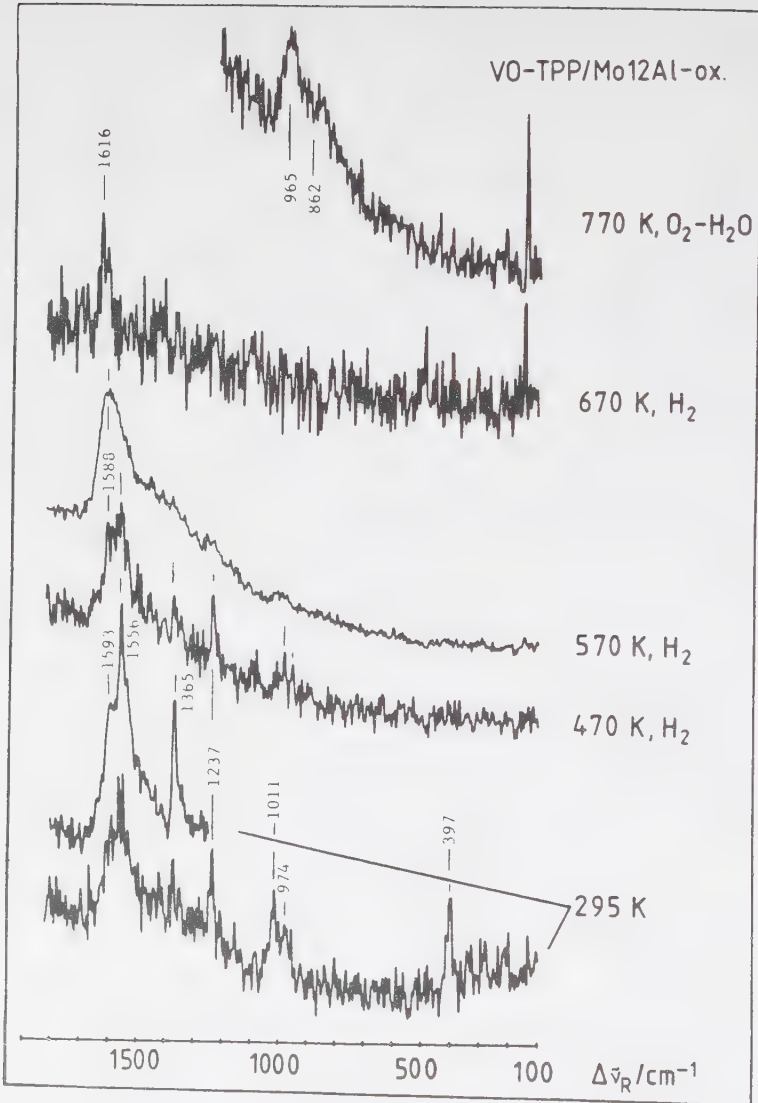


Abb. 24 Ramanspektren des thermisch behandelten VO-TPP/Mo12Al-ox.-Systems

Tabelle 23 Ramanspektren von VO-TPP/Mol2Al-ox. thermisch behandelt in einem Wasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff. (Werte in cm^{-1})

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂ -H ₂ O
1593 m	1593 m	1593 st	1588 sst,br	1588 sst	1616 st	
1555 sst	1556 sst	1558 sst	1555 sst			
1369 sst	1365 sst	1370 sst	1369 m	1400 m,br		
1235 st	1237 sst	1237 sst	1237 st			
1072 m						
1006 st	1011 st	1009 sst				
995 ss	974 m	986 m				965 st 862 m,br
639 s						
397 sst	397 st	402 st				
332 s						
281 st						
198 st					140 sst	140 sst

Somit kann angenommen werden, daß das Ramanspektrum der bei 570 K mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Mo2Al-ox.-Probe die Bildung von Koks wiedergibt. Koks kann durch Aggregation von Porphyrin und seiner Abbauprodukte entstehen.

Zur Entfernung von Koks wurde die bei 670 K mit Wasserstoff behandelte VO-TPP/Mo2Al-ox.-Probe eine Stunde lang bei 770 K mit feuchtem Sauerstoff behandelt. Nach der Sauerstoffbehandlung erhält man ein Ramanspektrum mit einer Bande bei 965 cm^{-1} und einer breiten Bande um 862 cm^{-1} . Dieses Spektrum entspricht jenem einer gut dispersen Polymolybdatphase (Kap. 4.2.1. und 4.2.2.).

5.4.1.1.3. VO-TPP/Mo2Al-red.

Anhand der Abbildung 25 und der Tabelle 24 kann das Verhalten von VO-TPP adsorbiert auf Mo2Al-red. während der thermischen Wasserstoff-Behandlung verfolgt werden.

Bei einer Behandlungstemperatur von 470 K können neben einer breiten Bande bei 1580 cm^{-1} typische Porphyrin-Schwingungen detektiert werden. Die Bande bei 1580 cm^{-1} kann sowohl hydrierte als auch nichthydrierte VO-TPP-Spezies umfassen. Nach der Wasserstoff-Behandlung bei 570 K sind die Banden bei 1580, 1365, 1230, 1007 cm^{-1} verbreitert. Bei 670 K erhält man in Gegenwart von Wasserstoff ein Ramanspektrum, das auf die Bildung von Koks hinweist. Es ist durch eine intensive Bande bei 1595 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1375 cm^{-1} gekennzeichnet.

Nach anschließender Behandlung mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K erhält man ein Ramanspektrum, welches hochfrequent verschobene Mo=O-Streckschwingungen bei 1000 cm^{-1} und antisymmetrische Mo-O-Mo-Streckschwingungen um 890 cm^{-1} aufweist.

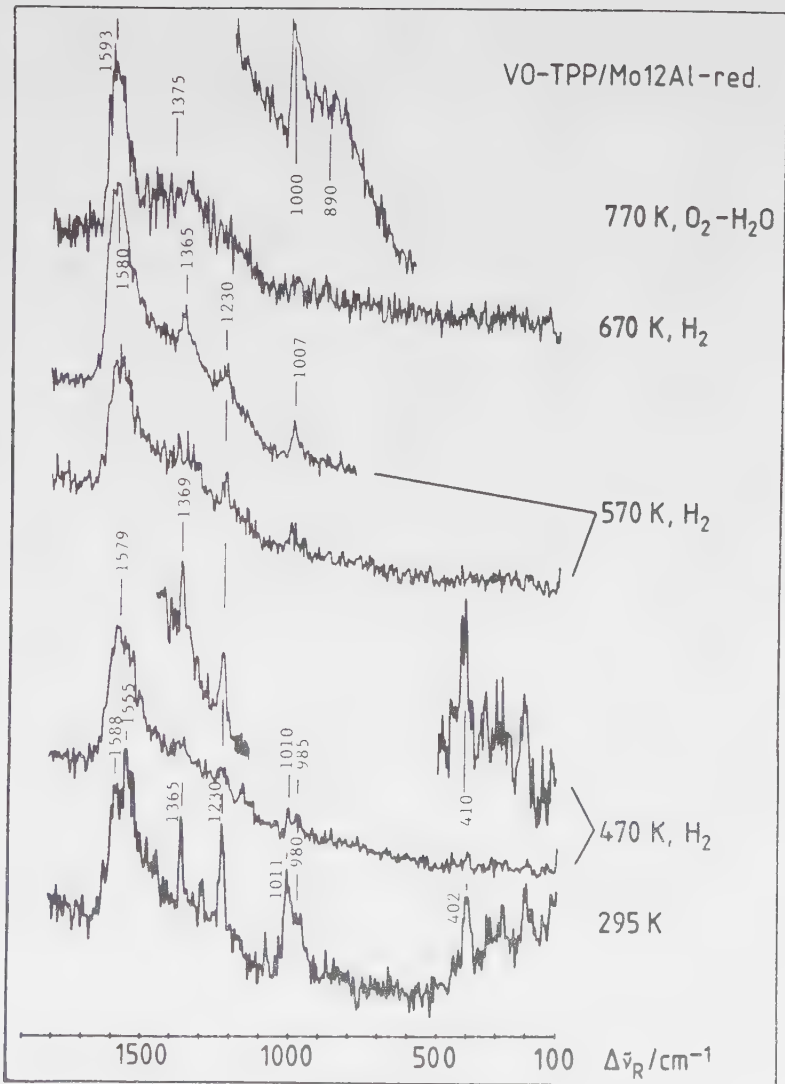


Abb. 25 Ramanspektren des thermisch behandelten VO-TPP/
Mo12Al-red.-Systems

Tabelle 24 Ramanspektren von VO-TPP/Mol2Al-red. thermisch behandelt in einem Wasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff.
(Werte in cm^{-1})

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂ -H ₂ O
1593 m	1588 m	1595 st	1579 sst, br	1580 sst, br	1593 sst	
1555 sst	1555 sst	1555 sst				
1369 sst	1365 sst	1369 sst	1369 m	1365 m	1375 m, br	
1235 st	1230 sst	1235 sst	1230 m	1230 m		
1072 m	1081 m	1083 m				
1006 st	1011 st	1010 st	1010 m	1007 m		1000 st
995 ss	980 m	985 m	985 m			
639 s						890 m, br
397 sst	402 st	402 st	410 m			
332 s						
281 st	281 st					
198 st	202 st	204 m				140 st

5.4.1.1.4. VO-TPP/Mo12Al-sulf.

Die Ramanbanden von VO-TPP adsorbiert auf dem sulfidierten Molybdat-Katalysator sind weniger intensiv, da die Proben schwarz gefärbt sind (Abbildung 26).

Aus Tabelle 25 folgt, daß Porphyrin-Spezies bis zu einer Wasserstoff-Behandlungstemperatur von 470 K eindeutig zu erkennen sind. Im Bereich um 1000 cm^{-1} können keine Signale beobachtet werden. Ab 470 K ist die Bande um 1580 cm^{-1} verbreitert und deutet eine eventuelle Reaktion von Wasserstoff am β -Kohlenstoff oder eine Polymerisation von Porphyrin zu Koks an. Nach der Wasserstoff-Behandlung bei 670 K kann nur eine Bande bei 1593 cm^{-1} detektiert werden.

Das Ramanspektrum der anschließend bei 770 K oxidativ behandelten Probe ist durch eine Bande bei 983 cm^{-1} und eine breite Bande um 867 cm^{-1} gekennzeichnet.

5.4.1.1.5. VO-TPP/Ni3Mo12Al-red.

Die Ramanspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Ni3Mo12Al-red.-Systems unterscheiden sich von jenen der anderen oben aufgeführten Proben dadurch, daß schon bei Raumtemperatur die Bande bei 1555 cm^{-1} stark verbreitert ist (Abbildung 27, Tabelle 26). Neben der Bande bei 1590 cm^{-1} treten nach der Wasserstoff-Behandlung bei 670 K Banden bei 1367 , 1229 , 1000 cm^{-1} auf.

Durch Behandlung der Probe mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K wird die Polymolybdatphase zurückgebildet, was man anhand der Ramanbanden bei 955 cm^{-1} und bei 870 cm^{-1} erkennt.

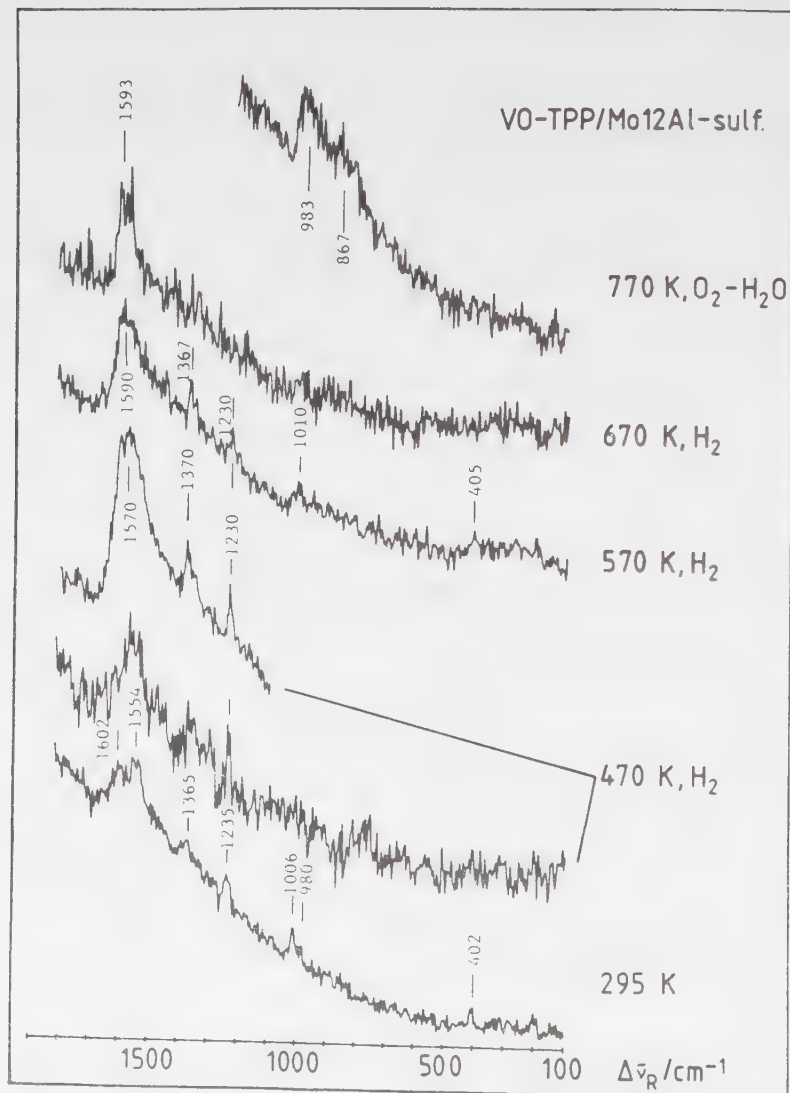


Abb. 26 Ramanspektren des thermisch behandelten VO-TPP/
Mo12Al-sulf.-Systems

Tabelle 25 Ramanspektren von VO-TPP/Mol2Al-sulf. thermisch behandelt in einem Wasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff.
(Werte in cm^{-1})

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂ -H ₂ O
1593 m	1602 sst, br					
1555 sst	1554 st	1550 sst, br	1570 sst, br	1590 sst, br	1593 sst, br	
1369 sst	1365 st	1367 st	1370 m	1367 st		
1235 st	1235 st	1234 st	1230 m	1230 st		
1072 m						
1006 st	1006 st	1010 st		1010 st		
995 ss	980 m	970 m				983 st 867 m, br
639 s						
397 sst	402 m	400 m		405 m		
332 s						
281 st						
198 st	200 m	200 m				

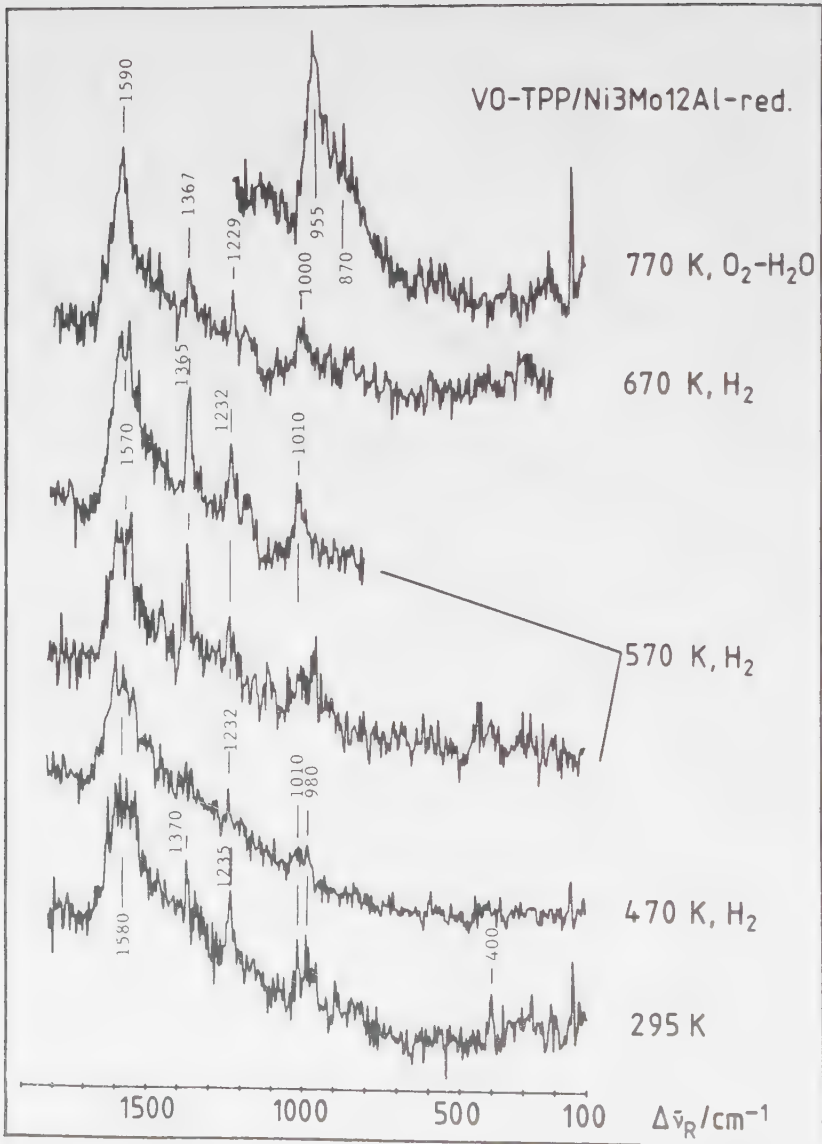


Abb. 27 Ramanspektren des thermisch behandelten VO-TPP/
Ni₃Mo₁₂Al-red.-Systems

Tabelle 26 Ramanspektren von VO-TPP/Ni₃Mol₂Al-red. thermisch behandelt in einem Wasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff.
(Werte in cm⁻¹)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂ -H ₂ O
1593 m	1580 sst,br	1570 sst,br	1580 sst,br	1570 sst,br	1590 sst	
1555 sst						
1369 sst	1370 st	1369 sst		1365 sst	1367 m	
1235 st	1235 st	1230 sst	1232 m	1232 st	1229 m	
1072 m		1076 m				
1006 st	1010 st	1009 sst	1010 m	1010 st	1000 s,br	955 st
995 ss	980 st	980 m	980 m			870 m,br
639 s						
397 sst	400 st	397 sst				
332 s						
281 st						
198 st		200 st				
	140 st		140 m			140 st

5.4.1.2. Diskussion der Ramanspektren

In den Ramanspektren der thermisch im Wasserstoffstrom behandelten VO-TPP/Katalysator-Proben sind bis zu einer Temperatur von 470 K eindeutig Porphyrin-Schwingungen zu erkennen. Ab 570 K erhält man für das VO-TPP/ Al_2O_3 -System nur einen Fluoreszenzuntergrund. Für die VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben kann eine Verbreiterung der Ramanbande um 1580 cm^{-1} beobachtet werden.

Nach Wasserstoff-Behandlung bei 670 K treten im Ramanspektrum der untersuchten Proben keine Porphyrin-Schwingungen mehr auf. Man kann nur eine intensive Bande um 1580 cm^{-1} und eine breite Bande zwischen $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ erkennen, die Koks zugeordnet werden können. Das Ramanspektrum des mit Wasserstoff bei 670 K behandelten VO-TPP/ $\text{Ni}_3\text{Mol}_2\text{Al}$ -red.-Systems ist neben der Bande bei 1590 cm^{-1} durch Banden bei 1367, 1229 und 1000 cm^{-1} gekennzeichnet. Da die Porphyrin-Deformationsschwingung bei 400 cm^{-1} im Spektrum nicht beobachtet werden kann, entsprechen die Ramanbanden bei 1367, 1229 und 1000 cm^{-1} nicht eindeutig Porphyrin-Schwingungen.

In der Literatur findet man Arbeiten (145,146), die sich mit der Struktur des während einer Reaktion abgelagerten Koks befassen. So wurde festgestellt, daß die chemische Natur der Reaktanden einen Einfluß auf die Struktur des gebildeten Koks haben. Als Koks wird ein Gemisch aus ungesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bezeichnet. Aromaten bilden Koks aromatischer Struktur, während andere Kohlenwasserstoffe zu hochmolekularen, amorphen, nichtgraphitischen Ablagerungen führen (145). Sanders et al. (146) haben die Struktur des während der Hydrierung von Kohle auf dem CoMo/ Al_2O_3 -Katalysator abgeschiedenen Koks untersucht. Mit Hilfe der Hochauflösenden Transmissions-Elektronenmikroskopie, der Röntgen- und der Elektronenbeugung konnte ein un-

geordneter Graphit-ähnlicher Kohlenstoff auf der Katalysator-Oberfläche nachgewiesen werden. Durch Aggregation großer, aromatischer Moleküle wird eine Kohlenstoff-Schichtstruktur einer Dicke von ungefähr 10 nm ausgebildet, wodurch vor allem die Mesoporen des Katalysators verstopft werden (146).

Aus den Ramanspektren der VO-TPP/Katalysator-Systeme geht hervor, daß unzersetztes VO-TPP bis zu einer Temperatur von 470 K in Gegenwart von Wasserstoff auf Al_2O_3 und auf den Molybdat-Katalysatoren adsorbiert ist. Bei höheren Temperaturen findet eine Aggregation von Porphyrin und seinen Abbauprodukten zu Koks statt. Nach Wasserstoff-Behandlung der VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben bei 670 K kann man eine Verringerung der Bandenbreite um 1590 cm^{-1} und eine Verschiebung zu höheren Frequenzen beobachten. Teilweise verschwindet die breite Bande zwischen $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Dieser Effekt könnte auf eine Reorganisation von Koks zurückgeführt werden, wobei geordnetere, vielleicht Graphit-ähnliche, Strukturen ausgebildet werden können. Graphit ist durch eine intensive, scharfe Ramanbande bei 1580 cm^{-1} gekennzeichnet (147).

Gates et al. (145) schlagen einen Mechanismus für die Koks-bildung ausgehend von Benzol vor. Danach wird die Polymerisation von Benzol durch Protonen eingeleitet, die elektrophil am π -System des Benzolringes angreifen. Man kann sich somit vorstellen, daß die Koks-bildung bei den Molybdat-Katalysatoren durch die Brönsted-Acidität der Oberfläche gefördert wird.

Durch Behandlung der VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Systeme mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K konnten die Katalysatoren regeneriert werden. Dies erkennt man anhand der Ramanspektren, die für alle oxidativ behandelten Molybdat-Proben typische Mo=O- und Mo-O-Mo-Streckschwingungen zwischen $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aufweisen und so die Bildung einer hochdispersen Polymolybdatphase belegen (Kap. 4.2.2.1.).

Die Ramanspektren der thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Katalysator-Systeme deuten auf kein Porphyrin-Hydrierprodukt hin. Sie geben lediglich die thermische Stabilität von VO-TPP in Gegenwart von Wasserstoff wieder. So kann festgestellt werden, daß der Abbau von VO-TPP in H_2 ab 470 K einsetzt. Aktivitätsmessungen für die hydrierende Entmetallisierung an Molybdat-Katalysatoren belegen diese Beobachtung. So konnte bei 520 K für Ni-TPP ein Entmetallisierungsgrad von mehr als 10% gemessen werden (21).

5.4.1.2. Elektronische Spektren

Die thermische Behandlung der VO-TPP/Katalysator-Systeme mit Wasserstoff wurde statisch in einer Quarzküvette durchgeführt. Nach jeder Behandlung wurden die Proben im Vakuum abgekühlt. Die elektronischen Spektren wurden in-situ unter Stickstoff aufgenommen. Als Standard wurde Aluminiumoxid verwendet.

5.4.1.2.1. VO-TPP/ Al_2O_3

In Abbildung 28 sind die Elektronenspektren von VO-TPP/ Al_2O_3 nach Wasserstoff-Behandlung bei 470 K und bei 670 K zu sehen. In Tabelle 27 sind die elektronischen Übergänge für alle thermischen Behandlungen zusammengestellt.

Die intensiven $\pi-\pi^*$ -Übergänge des Porphyrin-Systems bei 420 nm und bei 547 nm sind nach jeder thermischen Behandlung zu erkennen. H_2 TPP weist neben der Soret-Bande bei 418 nm weitere Banden bei 512, 547, 590 und 645 nm auf (148). Die elektronischen Spektren der hydrierten Porphyrin-Spezies sind durch eine intensive Bande oberhalb 600 nm gekennzeichnet-

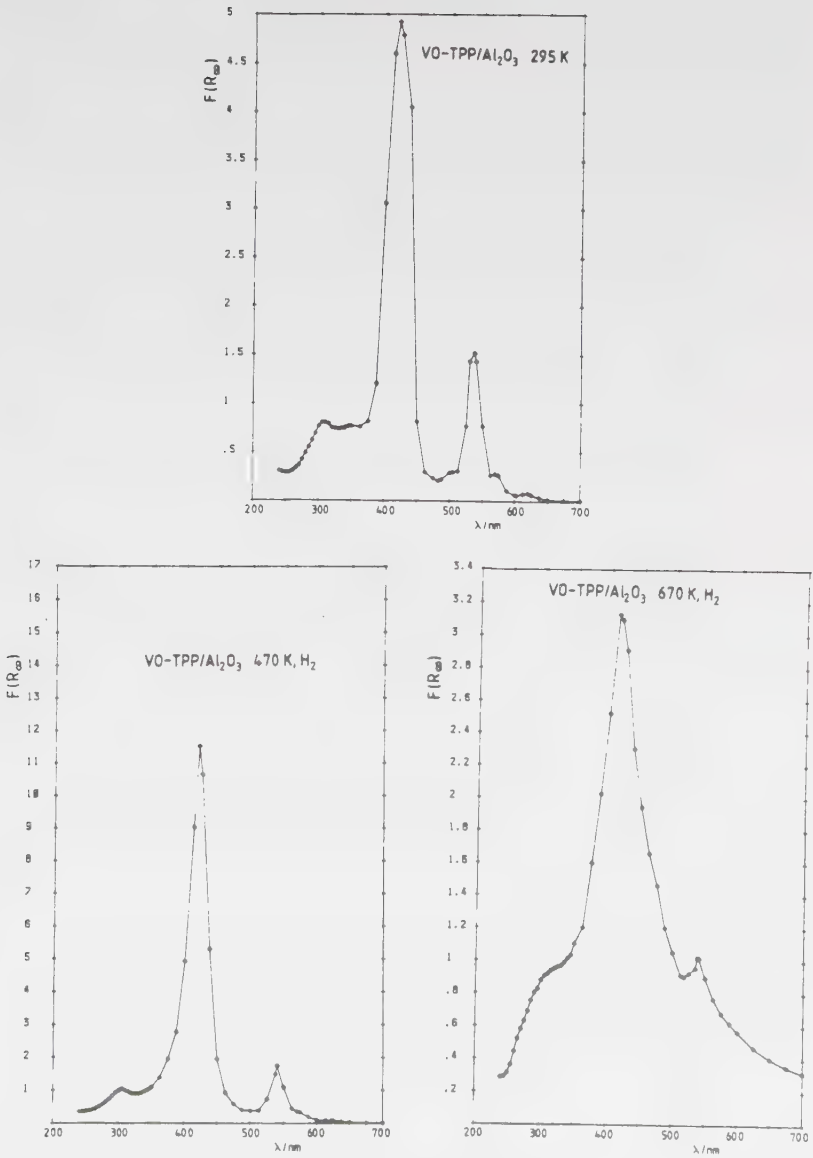


Abb. 28 Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/ Al_2O_3 -Systems

Tabelle 27 Elektronenspektren von VO-TPP/Al₂O₃ thermisch behandelt in einer Wasserstoff-Atmosphäre. (Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂
	621 s	627 s			
586 Sch	574 Sch	578 Sch			
547 st	539 st	537 st	543 st	545 st	541 st
508 Sch	504 Sch	508 Sch			
420 sst	420 sst	420 sst	420 sst	415 sst	417 sst
	349 ss				
280 s	308 m	308 m	305 m	312 m	315 Sch
273 s					

net (149). Da kein Übergang oberhalb 600 nm in den Elektronenspektren der thermisch behandelten VO-TPP/Al₂O₃-Proben zu erkennen ist, kann eine Hydrierung der VO-TPP-Oberflächen-Spezies oder die Bildung von metallfreiem Porphyrin unter den experimentellen Bedingungen nicht festgestellt werden. Eine starke Verbreiterung der Banden nach Wasserstoff-Behandlung bei 670 K weisen auf einen Abbau von VO-TPP hin.

Die $O^{2-} \rightarrow V^{4+}$ -Ladungs-Übertragungsbande bei 308 nm ist im Elektronenspektrum des bei 670 K behandelten VO-TPP/Al₂O₃-Systems im Vergleich zu den bei 370, 470 und 570 K in H₂ behandelten Proben nur als Schulter angedeutet.

5.4.1.2.2. VO-TPP/Mo12Al-ox.

Die Elektronenspektren des bei 470 K und bei 570 K mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Mo12Al-ox.-Systems sind in Abbildung 29 dargestellt. Aus Tabelle 28 können die elektronischen Übergänge für jede Behandlungstemperatur entnommen werden.

Anhand der Bandenlagen kann man folgern, daß VO-TPP bis 470 K in Gegenwart von Wasserstoff auf der Mo12Al-ox.-Oberfläche adsorbiert ist. Das Elektronenspektrum nach einer Behandlung bei 570 K weist keine Porphyrin-Bande mehr auf.

Eine starke Bande um 284 nm im Spektrum von VO-TPP/Mo12Al-ox. kann der $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ -Ladungs-Übertragungsbande zugeordnet werden (Kap. 4.2.4.1.). Sie ist nach jeder thermischen Behandlung zu erkennen und ist im Elektronenspektrum der bei 770 K mit Sauerstoff behandelten VO-TPP/Mo12Al-ox.-Probe als einziger Übergang zu beobachten.

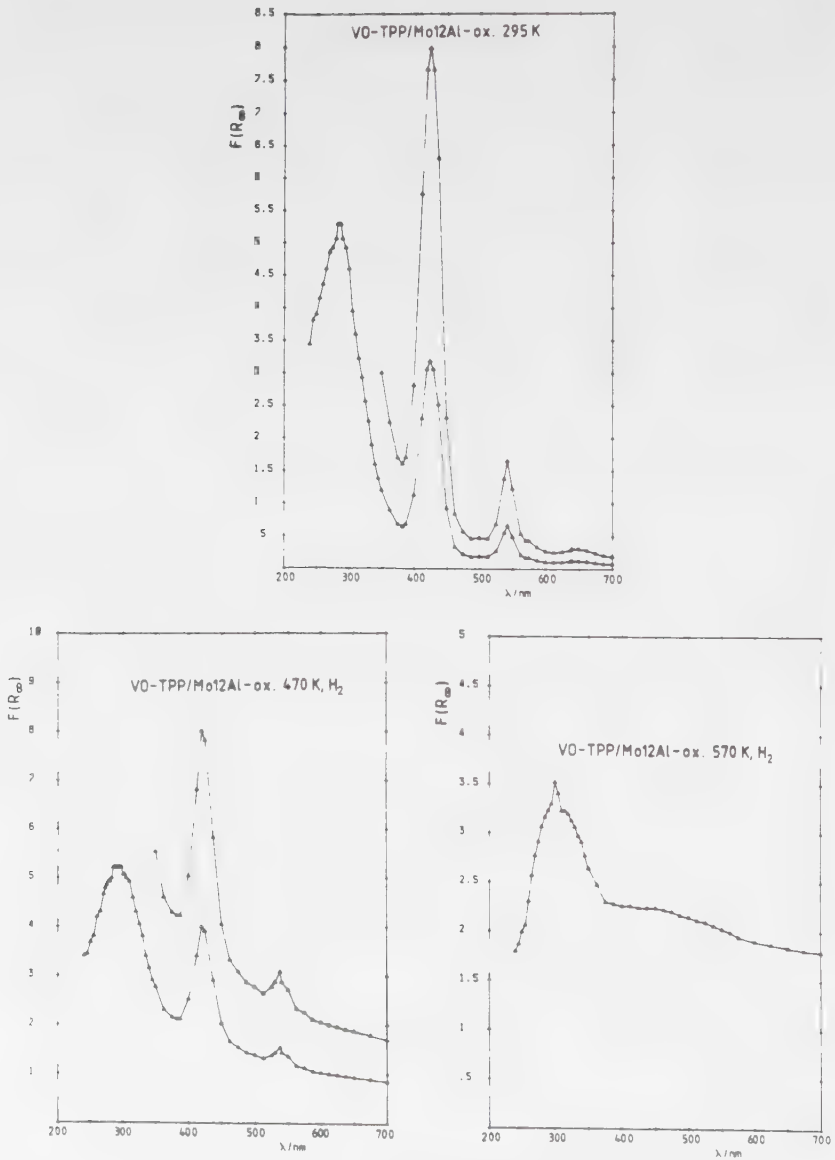


Abb. 29 Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Mo12Al-ox.-Systems

Tabelle 28 Elektronenspektren von VO-TPP/Mol2Al-ox. thermisch behandelt in einer Wasserstoff-Atmosphäre und anschließend regeneriert mit Sauerstoff.
(Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂
	651 ss	648 ss				
586 Sch	575 Sch	578 Sch	553 Sch			
547 st	543 st	539 st	539 st			
508 Sch						
420 sst	426 sst	420 sst	421 sst	452 s, br		
				319 Sch		
280 s	284 sst	279 sst	291 sst	301 sst		284 sst
273 s						

5.4.1.2.3. VO-TPP/Mo12Al-red.

In Abbildung 30 sind einige Elektronenspektren des thermisch behandelten VO-TPP/Mo12Al-red.-Systems dargestellt. In Tabelle 29 sind die genauen Bandenlagen der elektronischen Übergänge aller thermisch behandelten Proben aufgeführt.

So kann man erkennen, daß VO-TPP bis 470 K in Gegenwart von Wasserstoff stabil ist. Das Elektronenspektrum der bei 670 K in H_2 behandelten Probe ist durch breite Banden zwischen 300-600 nm gekennzeichnet.

Die elektronischen Übergänge um 320 nm in den Spektren des bei 370 K, 470 K und 570 K in H_2 behandelten VO-TPP/Mo12Al-red.-Systems kann auf $O^{2-} \rightarrow Mo^{x+}$ -Ladungs-Übertragungsbanden mit $x=4,5,6$ zurückgeführt werden (Kap. 4.2.4.1). Nach der Behandlung mit Sauerstoff bei 770 K ist im Elektronenspektrum nur diese Bande vertreten.

5.4.1.2.4. VO-TPP/Mo12Al-sulf.

In Abbildung 31 kann man einige Elektronenspektren der thermisch behandelten VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Proben sehen. Mit Hilfe der in Tabelle 30 zusammengestellten Werte der elektronischen Übergänge kann die thermische Stabilität von VO-TPP in Gegenwart von Wasserstoff verfolgt werden.

Ab 470 K können keine $\pi-\pi^*$ -Übergänge von VO-TPP mehr beobachtet werden. Die Spektren der bei höheren Temperaturen behandelten Proben weisen keine Banden mehr auf.

Nach der oxidativen Behandlung tritt nur die $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ -Ladungs-Übertragungsbande bei 284 nm auf.

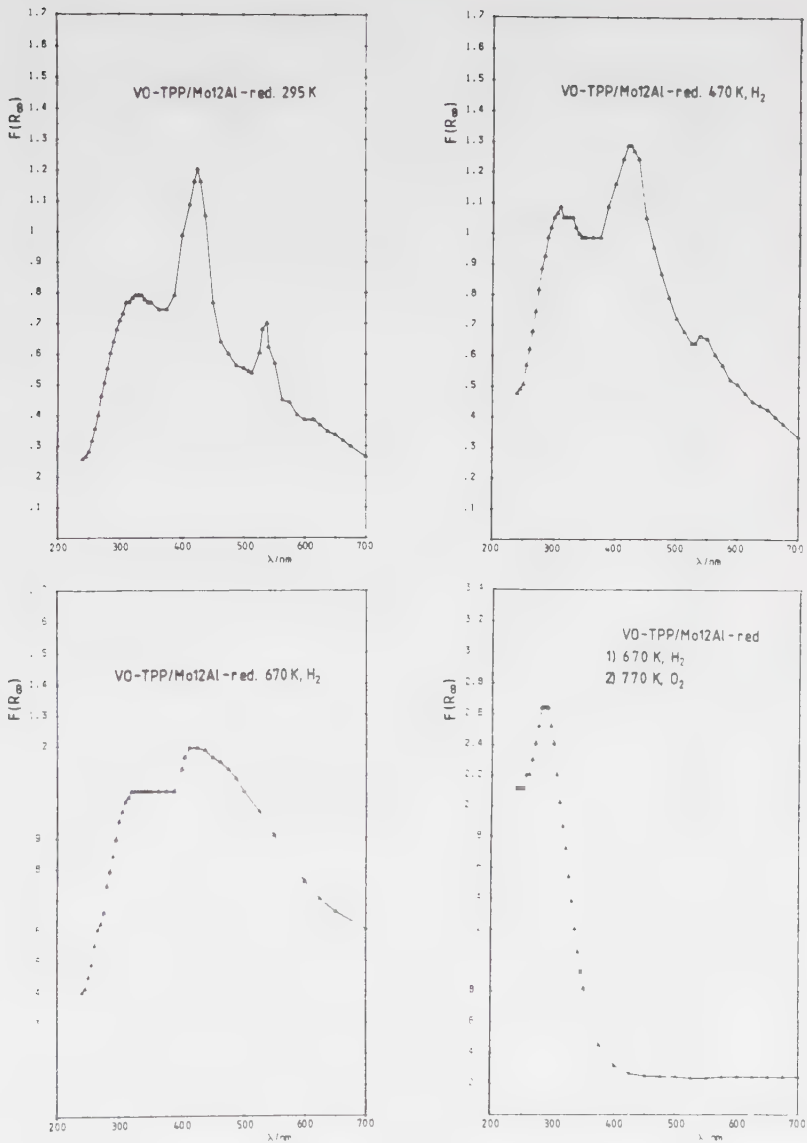


Abb. 30 Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Mo12Al-red.-Systems

Tabelle 29 Elektronenspektren von VO-TPP/Mol2Al-red. thermisch behandelt in einer Wasserstoff-Atmosphäre und anschließend regeneriert mit Sauerstoff.
(Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂
	616 ss	620 ss	610 ss			
586 Sch	578 Sch	578 Sch				
547 st	539 st	546 st	553 m	532 s		
508 Sch						
420 sst	424 sst	433 sst	427 st	420 st,br	424 st,br	
				342 Sch	350 m,br	
	329 m	325 s,br	325 Sch	322 m,br		
280 s			312 st			286 sst
273 s						

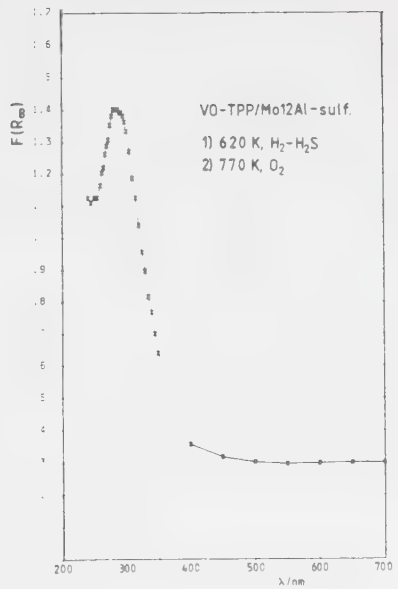
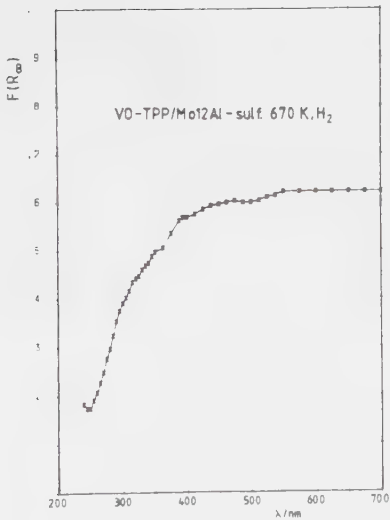
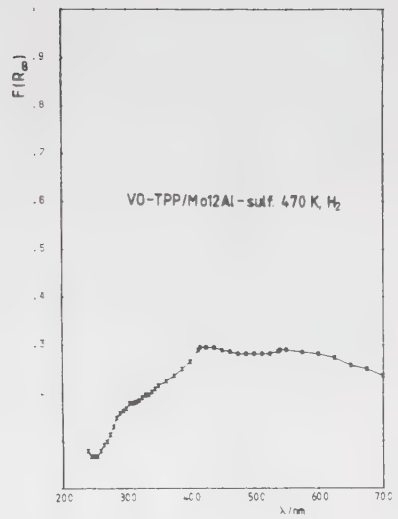
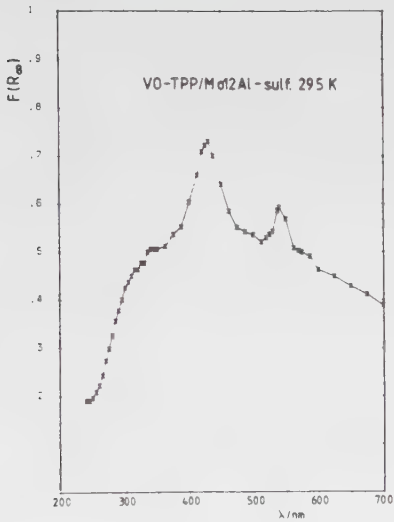


Abb. 31 Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Systems

Tabelle 30 Elektronenspektren von VO-TPP/Mol2Al-sulf. thermisch behandelt in einer Wasserstoff-Atmosphäre und anschließend regeneriert mit Sauerstoff.
(Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂
586 Sch	586 Sch					
547 st	543 st	546 m	553 ss	550 ss		
508 Sch	497 Sch					
420 sst	427 sst	433 st	427 s	424 s		
	347 m	350 ss				
280 s	319 Sch	319 Sch	312 Sch	322 ss		284 sst
273 s						

5.4.1.2.5. VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.

In Abbildung 32 sind einige Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Ni3Mol2Al-red.-Systems dargestellt. Aus Tabelle 31 kann man die ermittelten Bandenlagen der elektronischen Übergänge für jede Behandlung entnehmen.

Alle Spektren sind nur durch schwache, breite Banden gekennzeichnet, die Porphyrin-Übergängen zugeordnet werden können.

Nach der Behandlung mit Sauerstoff bei 770 K konnte im Elektronenspektrum nur die $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ -Ladungs-Übertragungsbande bei 287 nm beobachtet werden.

5.4.1.2.6. Diskussion der elektronischen Spektren

Die Elektronenspektren der thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Katalysator-Proben können als Zusatzinformation für die thermische Stabilität der untersuchten Systeme in Wasserstoff verwendet werden.

So kann man im Spektrum des VO-TPP/ Al_2O_3 -Systems nach Wasserstoff-Behandlung bei 670 K noch Porphyrin-Übergänge erkennen. Für die VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben tritt schon ab 470 K der Abbau von VO-TPP ein.

Morales et al. (26) konnten für Al_2O_3 keine katalytische Aktivität bezüglich der hydrierenden Vanadium-Entfernung aus dem Porphyringerüst feststellen. Diese Beobachtung unterstützt die Aussage, daß die Adsorption von Vanadyl-Porphyrinen zwar auf Aluminiumoxid stattfinden kann, aber die Gegenwart von Molybdän für die Wasserstoff-Aktivierung unerlässlich ist.

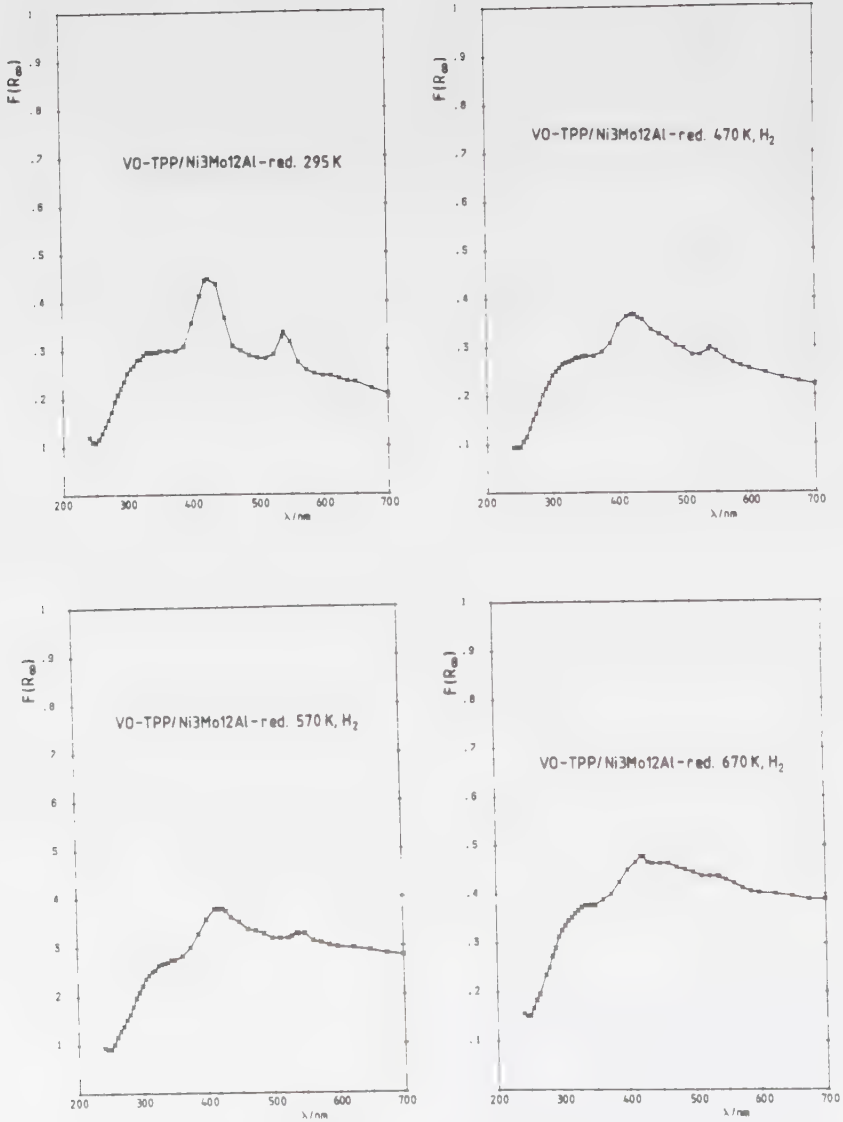


Abb. 32 Elektronenspektren des thermisch mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Ni₃Mo₁₂Al-red.-Systems

Tabelle 31 Elektronenspektren von VO-TPP/Ni3Mol2Al-red. thermisch behandelt in einer Wasserstoff-Atmosphäre und anschließend regeneriert mit Sauerstoff.
(Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	370 K H ₂	470 K H ₂	570 K H ₂	670 K H ₂	770 K O ₂
586 Sch	616 ss	575 Sch				
547 st	541 st	539 st	539 m	544 m, br	539 s, br	
508 Sch						
420 sst	427 sst	426 st	424 st	420 m	420 m	
	340 m	340 s, br	340 s, br	336 s, br	340 s, br	
280 s						287 sst
273 s						

Die elektronischen Spektren der hydrierten Porphyrin-Spezies sind durch eine intensive Bande oberhalb 600 nm gekennzeichnet (149). Da in den Elektronenspektren der thermisch mit Wasserstoff behandelten Systeme keine Zusatzbanden oberhalb 600 nm auftreten, kann eine Hydrierung der Porphyrin-Spezies nicht beobachtet werden.

Nach der Behandlung der VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben mit Sauerstoff bei 770 K sind die Elektronenspektren nur durch die $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ -Ladungs-Übertragungsbande charakterisiert. Daran erkennt man, daß der Molybdat-Katalysator regeneriert werden konnte.

5.4.1.3. Zusammenfassung

Die Raman- und die Elektronenspektren der mit Wasserstoff thermisch behandelten VO-TPP/Katalysator-Systeme geben die thermische Stabilität des Vanadyl-Porphyrins in H_2 wieder.

Das Ramanspektrum von VO-TPP/ Al_2O_3 weist ab einer Wasserstoff-Behandlungstemperatur von 570 K keine Porphyrin-Schwingungen mehr auf. Aus dem Elektronenspektrum kann man aber erkennen, daß VO-TPP-Spezies auch bei 670 K noch vertreten sind. Dies könnte auf eine geringere Entmetallisierungsaktivität von Al_2O_3 zurückgeführt werden.

Der hydrierende Abbau von VO-TPP setzt für die Molybdat-Katalysatoren ab 470 K ein. Dies erkennt man an einer starken Verbreiterung der Banden zwischen $1550-1600\text{ cm}^{-1}$. Bei einer Temperatur von 570 K in Gegenwart von Wasserstoff kann im Raman- und im Elektronenspektrum von VO-TPP/Mo12Al-ox. keine Porphyrin-Spezies mehr nachgewiesen werden. Das Ramanspektrum ist charakteristisch für die Bildung von Koks, der durch Polymerisation von Porphyrin und eventuell seiner Abbauprodukte entstehen kann.

Die Ramanspektren der VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben nach Wasserstoff-Behandlung bei 670 K sind nur durch Schwingungen gekennzeichnet, die Koks zugeordnet werden können. Eine Abnahme der Bandenbreite um 1590 cm^{-1} könnte auf eine Reorganisation von Koks hinweisen, wodurch sich Graphit-ähnliche Strukturen ausbilden könnten.

Die Elektronenspektren der bei 670 K mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Proben deuten einen vollständigen Abbau von VO-TPP an.

Das Ramanspektrum des bei 670 K mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/Ni₃Mol₂Al-Systems weist neben der Koksbande bei 1590 cm^{-1} zusätzliche scharfe Banden bei 1367, 1229 und 1000 cm^{-1} auf. Eine Erklärung dafür bestünde in der Hydrieraktivität von Nickel, wodurch eine Polymerisation der Porphyrin-Spezies zu Koks verhindert werden kann.

Anhand der Raman- und der Elektronenspektren der reoxidierten Molybdat-Katalysatoren kann man erkennen, daß sie regeneriert werden konnten. Dabei bildet sich bei 770 K in Gegenwart von feuchtem Sauerstoff eine hochdisperse Polymolybdatphase aus. Da die Vanadiumkonzentration auf der Katalysator-Oberfläche gering ist (Tabelle 1), kann der Einbau von Vanadium in die Molybdatphase durch thermische Behandlungen der VO-TPP/Katalysator-Systeme nicht nachgewiesen werden.

5.4.2. Thermische Behandlung mit H_2/H_2S

Um den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf den hydrierenden Abbau von VO-TPP zu untersuchen wurde das System VO-TPP/Mol2Al-sulf. mit einem Gemisch von H_2/H_2S bei 420, 520 und bei 620 K behandelt.

5.4.2.1. Ramanspektren

In Abbildung 33 sind die Ramanspektren der mit einem Gemisch von H_2/H_2S bei 420, 520 und bei 620 K behandelten VO-TPP/Mol2Al-sulf.-Proben dargestellt. In Tabelle 32 sind die ermittelten Bandenlagen zusammengestellt.

Für Behandlungstemperaturen von 420 K und 520 K sind neben einer breiten Bande um 1570 cm^{-1} Porphyrin-Schwingungen bei 400, 1002, 1225 und bei 1371 cm^{-1} zu erkennen. Bei 620 K in Gegenwart von H_2/H_2S ist das Ramanspektrum von VO-TPP/Mol2Al-sulf. durch eine intensive Bande bei 1588 cm^{-1} und scharfe Banden bei 1007, 402 und 379 cm^{-1} gekennzeichnet. Im Gegensatz zu der bei 520 K mit H_2/H_2S behandelten VO-TPP/Mol2Al-sulf.-Probe können nach einer Behandlung bei 620 K im Ramanspektrum keine Porphyrin-Schwingungen bei 1225 und 1371 cm^{-1} beobachtet werden. Somit kann ausgeschlossen werden, daß die Bande bei 402 cm^{-1} der Porphyrin-Deformationsschwingung entspricht. Durch Vergleich mit dem Ramanspektrum des sulfidierten Mol2Al-Katalysators können die Banden bei 402 cm^{-1} und bei 379 cm^{-1} MoS_2 zugeordnet werden (Kap. 4.2.2.3.).

Der Abbau von VO-TPP ist bei 620 K in einer H_2/H_2S -Atmosphäre vollständig. Die Bande bei 1588 cm^{-1} weist auf Koks-bildung hin. Die scharfe Bande bei 1007 cm^{-1} kann einer C=S-

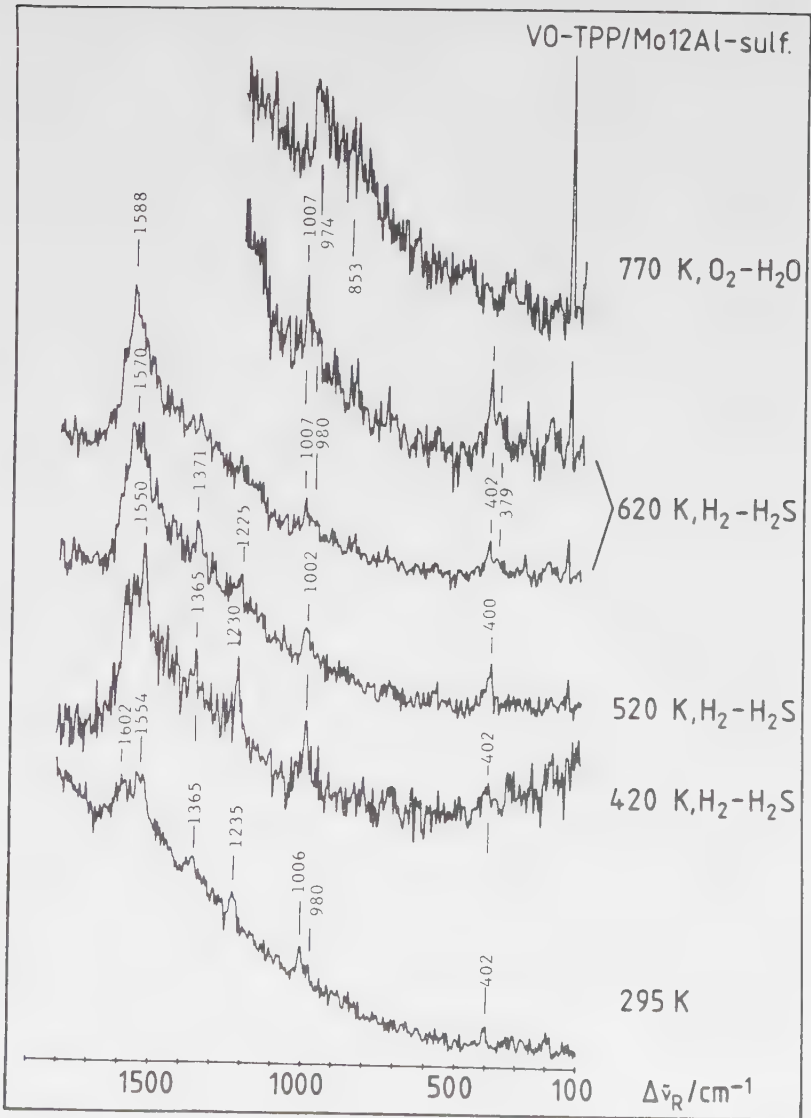


Abb. 33 Ramanspektren des thermisch mit einem H₂/H₂S-Gemisch behandelten VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Systems

Tabelle 32 Ramanspektren von VO-TPP/Mol2Al-sulf. thermisch behandelt in einem Wasserstoff/Schwefelwasserstoff-Strom und anschließend regeneriert mit feuchtem Sauerstoff. (Werte in cm^{-1})

VO-TPP	295 K Ar	420 K $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	520 K $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	620 K $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$	770 K $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$
1593 m	1602 sst, br	1580 m	1570 sst, br	1588 sst, br	
1555 sst	1554 st	1550 sst			
1369 sst	1365 st	1365 m	1371 m		
1235 st	1235 st	1230 st	1225 m		
1072 m					
1006 st	1006 st	1002 st	1002 br	1007 m	
995 ss	980 m			980 s	974 m
					853 m, br
639 s					
397 sst	402 m	402 s	400 m	402 m	
332 s				379 s	
281 st				285 m	
198 st	200 m			202 m	
				140 m	140 sst

Schwingung zugeordnet werden (150,151). Man kann somit annehmen, daß sich Koks gebildet hat, der C=S-Gruppen enthält.

Mit der Bildung von Koks während der hydrierenden Entmetallisierung befaßt sich die Arbeit von Webster (29). Darin wird das Problem der Aktivität von realen Molybdat-Katalysatoren trotz Ablagerung von Koks und von Metallen diskutiert. Die Katalysatoren wurden nach dem Einsatz bei hydrierenden Entmetallisierungsprozessen von Nickel-Porphyrinen mit Hilfe der Auger- und der XPS-Spektroskopie sowie mit der Methode der Ionenstreuung, der Sekundärionen-Massenspektroskopie und mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Webster zog die Schlußfolgerung, daß immer unbedeckte Molybdän-Plätze auf der Oberfläche vorliegen. Diese sind aktiv bezüglich der Hydrierung und der Hydrogenolyse von ungesättigten Heteromolekülen. Sie vermögen die Vorstufen von Koksmolekülen zu spalten und werden so "sauber" gehalten. Nach Webster (29) sind weiterhin Molybdän-Plätze mit geringerer Aktivität bezüglich der Hydrogenolyse auf der Katalysator-Oberfläche vorhanden. Diese Spezies werden schnell mit Koks bedeckt. Sie weisen infolge von Wasserstoff-Austausch mit den adsorbierten Molekülen Hydrieraktivität auf. Die kohlenstoffhaltige Schicht kann somit als Wasserstoff-Speicher auf der Katalysator-Oberfläche betrachtet werden.

Die mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K behandelte VO-TPP/Mo₁₂Al-sulf.-Probe weist das Ramanspektrum einer gut dispersen Polymolybdatphase mit Banden bei 974 cm⁻¹ und um 853 cm⁻¹ auf.

5.4.2.2. Elektronische Spektren

In Abbildung 34 sind die Elektronenspektren des bei 420 K und bei 520 K mit einem Gemisch von H_2/H_2S behandelten VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Systems zu sehen. In Tabelle 33 sind die elektronischen Übergänge für jede thermische Behandlung aufgeführt.

Da die Proben schwarz sind, ist das Reflexionsvermögen gering. Durch Verdünnung mit Al_2O_3 können schwache Porphyrin-Übergänge beobachtet werden. Nach der Behandlung mit Sauerstoff bei 770 K ist das Elektronenspektrum nur durch die $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ -Ladungs-Übertragungsbande bei 284 nm gekennzeichnet.

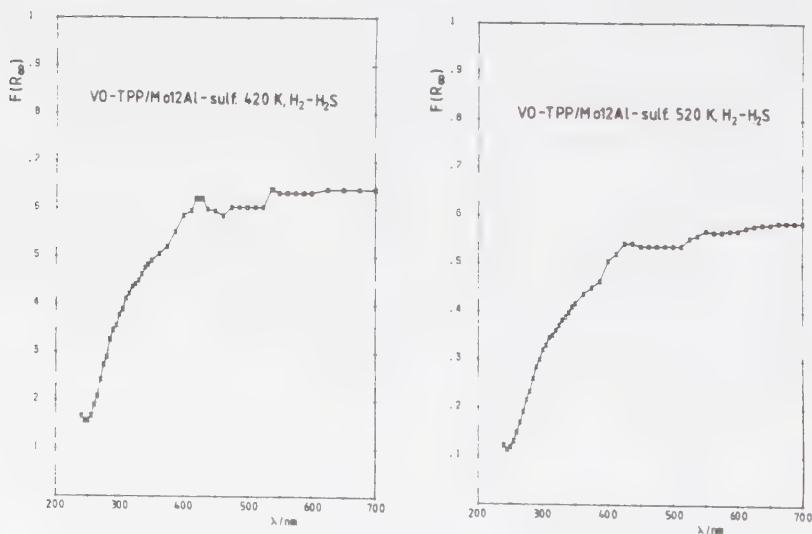


Abb. 34 Elektronenspektren des thermisch mit einem H_2/H_2S -Gemisch behandelten VO-TPP/Mo12Al-sulf.-Systems

Tabelle 33 Elektronenspektren von VO-TPP/Mol2Al-sulf. thermisch behandelt in einer Wasserstoff/Schwefelwasserstoff-Atmosphäre und anschließend regeneriert mit Sauerstoff. (Werte in nm)

VO-TPP	295 K Ar	420 K H ₂ /H ₂ S	520 K H ₂ /H ₂ S	620 K H ₂ /H ₂ S	770 K O ₂ -H ₂ O
586 Sch	586 Sch				
547 st	543 st	539 s	550 s, br		
508 Sch	497 Sch				
420 sst	427 sst	424 m	431 s, br		
	347 m	340 ss	340 ss		
280 s	319 Sch				284 sst
273 s					

5.4.2.3. Zusammenfassung

In Gegenwart eines H_2/H_2S -Gemisches findet der Abbau von VO-TPP adsorbiert auf Mol2Al-sulf. bei 520 K statt.

Nach einer Behandlungstemperatur von 620 K tritt im Raman-spektrum der VO-TPP/Mol2Al-sulf.-Probe eine intensive Bande um 1588 cm^{-1} auf, die Koks zugeordnet werden kann. Die scharfe Bande bei 1007 cm^{-1} kann auf C=S-Gruppen zurückgeführt werden, die durch Sulfidierung von Koks gebildet werden. Da die MoS_2 -Banden der Oberflächen-Spezies des sulfidierten Molybdat-Katalysators neben der Koksbande im Raman-spektrum zu beobachten sind, kann angenommen werden, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Koks nicht die gesamte Katalysator-Oberfläche bedeckt.

Durch oxidative Behandlung bei 770 K des bei 620 K mit einem H_2/H_2S -Gemisch behandelten VO-TPP/Mol2Al-sulf.-Systems wird die Polymolybdatphase zurückgebildet. Dies kann anhand des Raman- und des Elektronenspektrums erkannt werden.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Untersuchung der hydrierenden Entmetallisierung mit Molybdat-Katalysatoren leisten. Dazu wurden Modelleexperimente an Porphyrin/Katalysator-Systemen durchgeführt. Diese Systeme wurden durch Adsorption von Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin (VO-TPP) aus einer Cyclohexanlösung auf bimodales γ -Al₂O₃, auf bimodale oxidierte, reduzierte und sulfidierte Mol2Al-Katalysatoren sowie auf einen bimodalen reduzierten Ni3Mol2Al-Katalysator hergestellt.

Die eingesetzten Molybdat-Katalysatoren Mol2Al und Ni3Mol2Al wurden nach der Porenfüll-Methode hergestellt. Mol2Al enthält 12 Gewichtsprozent MoO₃, Ni3Mol2Al weist 3% NiO und 12% MoO₃ auf. Als Träger wurde bimodales γ -Aluminiumoxid verwendet.

Die Struktur der Oberflächenphase der in Luft kalzinierten Molybdat-Katalysatoren wurde mit Hilfe von Raman- und Diffuser Reflexionsspektroskopie charakterisiert.

Aus dem Ramanspektrum von Mol2Al geht hervor, daß die Dispersion der Oberflächenphase nicht optimal ist, da sich neben einer Polymolybdat-Struktur die Volumenphase MoO₃ ausgebildet hat. Das Elektronenspektrum liefert die Information, daß Molybdän in oktaedrischer Sauerstoff-Umgebung auftritt.

Ni3Mol2Al ist durch eine bessere Dispersion der Polymolybdatphase charakterisiert, da im Ramanspektrum keine MoO₃-Banden auftreten. Das Elektronenspektrum läßt erkennen, daß Ni²⁺ oktaedrisch koordiniert ist.

Die Katalysatoren wurden in oxidierender, reduzierender und sulfidierender Atmosphäre thermisch behandelt. Für in-situ ramanspektroskopische Aufnahmen wurde eine Meßzelle gebaut. Die thermischen Behandlungen der Proben wurden im Gasstrom durchgeführt.

So konnte festgestellt werden, daß durch Behandlung des nichtpromotierten und des Nickel-promotierten Katalysators mit trockenem Sauerstoff die Dispersion der Polymolybdatphase zerstört wird. Für Mo_2Al steigt der Gehalt an MoO_3 , für $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ wird $\alpha\text{-NiMoO}_4$ gebildet, welches Mo^{6+} in tetraedrischer und Ni^{2+} in oktaedrischer Sauerstoff-Umgebung enthält.

Die reduzierten Mo_2Al - und $\text{Ni}_3\text{Mo}_2\text{Al}$ -Katalysatoren konnten nur mit der Diffusen Reflexionsspektroskopie untersucht werden. Der Einsatz der Ramanspektroskopie blieb trotz Spektrenakkumulation erfolglos. Die Elektronenspektren deuten die Komplexität der Molybdat-Struktur nach Reduktion an, da Mo^{5+} - und Mo^{4+} -Spezies in verzerrt-oktaedrischer und verzerrt-tetraedrischer sowie Mo^{5+} -Ionen in quadratisch-pyramidaler Sauerstoff-Umgebung auftreten.

Erfolgreich war der Einsatz der Rechner-gestützten Ramanspektroskopie bei der Strukturaufklärung des bei 620 K sulfidierten Mo_2Al -Katalysators. So konnte durch Spektrenakkumulation die Bildung einer MoS_2 -Phase nachgewiesen werden. Es ist nicht gelungen das Elektronenspektrum der sulfidierten Mo_2Al -Probe eindeutig zu interpretieren. Man kann daraus nur Hinweise auf teilweise geschwefelte, eventuell Schwefel-verbrückte Mo^{4+} -, Mo^{5+} - und Mo^{6+} -Spezies entnehmen.

Eindeutig ist die Bildung einer hochdispersen Polymolybdat-Oberflächenphase nach Behandlung der oxidierten, reduzierten und sulfidierten Katalysatoren bei 770 K mit feuchtem Sauerstoff. Die Erklärung dafür könnte in der Bildung von gas-

förmigem $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ bestehen, welches bei der Herstellung von hochdispersen Molybdat-Katalysatoren erfolgreich eingesetzt wurde.

Der Adsorptionsmechanismus von VO-TPP an Aluminiumoxid und an Molybdat-Katalysatoren wurde mit Hilfe von Raman-, Diffuser Reflexionsspektroskopie und der Methode der Elektronenspinresonanz untersucht.

Für die Bindung von VO-TPP an die Katalysator-Oberfläche sind Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen verantwortlich.

Anhand der Ramanspektren der VO-TPP/Katalysator-Systeme, die durch eine Rotverschiebung der $\text{V}=\text{O}$ -Frequenz von 995 cm^{-1} nach ca. 980 cm^{-1} gekennzeichnet sind, kann auf eine Wechselwirkung von Lewis-basischen Oberflächengruppen mit den leeren d-Orbitalen von V^{4+} geschlossen werden. Die Verschiebung der $\text{V}=\text{O}$ -Frequenz kann durch Schwächung der $\pi\text{-d}\pi$ -Rückbindung $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{4+}$ infolge des Auffüllens der d-Orbitale von V^{4+} durch Donatoren verstanden werden. Die Annahme, daß Oberflächen-Donatoren mit V^{4+} als Akzeptor wechselwirken, wird dadurch unterstützt, daß VO-TPP auch nach der Vergiftung der Lewis-sauren Plätze mit Pyridin auf Aluminiumoxid adsorbiert wird.

Die elektronischen Spektren der VO-TPP/Katalysator-Systeme weisen neben kaum verschobenen, typischen $\pi\text{-}\pi^*$ -Porphyrin-Übergängen bei 420 und 547 nm eine schwache Bande zwischen 616-651 nm auf. Diese Zusatzbande wurde als rotverschobener d-d-Übergang von V^{4+} als Folge der Wechselwirkung mit Oberflächen-Donatoren interpretiert.

Die unter Stickstoff registrierten ESR-Spektren der VO-TPP/Katalysator-Proben sind alle durch zwei VO^{2+} -Zentren gekennzeichnet. Das in Luft stabile Zentrum entspricht der VO-TPP-

Spezies, die auch im Raman- und im Elektronenspektrum nachgewiesen wurde. Das in Luft instabile VO^{2+} -Zentrum weist im Vergleich zu der luftunempfindlichen Spezies eine verringerte Elektronendichte am Vanadiumkern auf. Da das entsprechende Signal im ESR-Spektrum von $\text{VO-TPP/Al}_2\text{O}_3\text{-Py}$ nicht auftritt, wird als Ursache der Verringerung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons am Vanadiumkern eine Wechselwirkung des π -Systems des Porphyringerüstes als Donor mit Lewis-sauren Oberflächen-Zentren angenommen. Die Bindung von VO-TPP an die Oberfläche findet in diesem Fall über den Sauerstoff der VO-Gruppe statt. Als Akzeptorgruppen der verwendeten Katalysatoren kommen vor allem Lewis-saure Spezies wie koordinativ ungesättigte $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ -Plätze, Mo^{6+} -Ionen, aber auch Brönsted-saure Hydroxyl- und Thiolgruppen in Frage. Oberflächen-Donatoren können Oxid- und Sulfidionen sowie Mo^{x+} mit $x \leq 5$ und Ni^0 sein.

Als Modellexperimente zur hydrierenden Entmetallisierung wurden thermische Wasserstoff-Behandlungen der $\text{VO-TPP/Katalysator-Systeme}$ durchgeführt. Die thermisch behandelten Proben wurden in-situ mit Hilfe von Raman- und Diffuser Reflexionsspektroskopie untersucht. Die Experimente wurden im Gasstrom in der Ramanmeßzelle und statisch in einer Quarzküvette, die auch als Meßzelle für die Aufnahme von Elektronenspektren diente, durchgeführt.

Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen können nur die adsorbierten $\text{VO-TPP-Oberflächen-Spezies}$ nachgewiesen werden. Es wurde festgestellt, daß der hydrierende Abbau von VO-TPP adsorbiert auf Molybdat-Katalysatoren ab ca. 470 K einsetzt. Bei 670 K in Wasserstoff erhält man für die nicht-promotierten Molybdat-Katalysatoren ein Ramanspektrum, welches der Bildung von Koks zugeschrieben wurde.

Nach einer Wasserstoff-Behandlung bei 670 K treten in Gegenwart von Nickel neben der Koksbande bei 1590 cm^{-1} zusätzliche Banden bei 1367, 1229 und 1000 cm^{-1} auf. Dies kann auf eine Verringerung der Koksbildung zurückgeführt werden.

Da im Elektronenspektrum der bei 670 K mit Wasserstoff behandelten VO-TPP/ Al_2O_3 -Probe Porphyrin-Übergänge auftreten, kann gefolgert werden, daß unter den gewählten Bedingungen VO-TPP zwar auf Aluminiumoxid adsorbiert wird, aber der hydrierende Abbau nur in Anwesenheit von Molybdän stattfindet.

Wird die Zersetzung von VO-TPP in einer $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre verfolgt, so erkennt man, daß bei einer Behandlungstemperatur von 620 K das Porphyrin vollständig abgebaut ist. Die Koksbande bei 1588 cm^{-1} und die C=S-Schwingung bei 1007 cm^{-1} weisen auf die Bildung von geschwefeltem Koks hin. Eindeutig kann die MoS_2 -Phase anhand der Ramanbanden bei 379 cm^{-1} und 402 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Durch Behandlung der bei 670 K mit Wasserstoff und der bei 620 K mit einem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Gemisch behandelten VO-TPP/Molybdat-Katalysator-Systeme mit feuchtem Sauerstoff bei 770 K konnten die Molybdat-Katalysatoren regeneriert werden. Die Raman- und die Elektronenspektren der regenerierten Proben zeigen, daß sich eine hochdisperse Polymolybdat-Oberflächenphase ausgebildet hat.

Unter den gewählten Bedingungen der thermischen Wasserstoff-Behandlungen konnten keine hydrierten Porphyrin-Spezies mit den Raman- und Elektronenspektren nachgewiesen werden. Mehr Information über den hydrierenden Abbau von VO-TPP könnten in-situ ESR-Untersuchungen liefern.

Ein zusätzlicher Beweis, daß $\text{Al}^{3+}(\text{cus})$ -Plätze für den Adsorptionsmechanismus von VO-TPP von Bedeutung sind, könnten Experimente geben, die mit Aluminiumoxid von unterschiedlichem Dehydroxilierungsgrad durchgeführt werden. Dabei sollten ESR-Messungen abhängig von der Vorbehandlung des Aluminiumoxids unterschiedliche Ergebnisse für die luftempfindliche VO^{2+} -Spezies, die an Lewis-saure Oberflächenplätze gebunden ist, liefern.

Es kann gefolgert werden, daß mit der Ramanspektroskopie allein der Adsorptionsmechanismus von VO-TPP nicht aufgeklärt werden kann. Als äußerst hilfreich hat sich die Methode der Elektronenspinresonanz erwiesen, die Zusatzinformation über die Wechselwirkung von VO-TPP mit der Oberfläche liefert. Die Elektronenspektren konnten als Ergänzung für die ramanspektroskopischen Daten herangezogen werden.

Literaturverzeichnis

- 1) J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, Catal. Rev.-Sci. Eng. 20, 155 (1979)
- 2) E. Furimsky, Catal. Rev.-Sci. Eng. 25, 421 (1983)
- 3) W.L. Nelson, J. Oil Gas 20, 72 (1976)
- 4) W.L. Nelson, J. Oil Gas 21, 247 (1977)
- 5) R.R. Edison, J.G. Siemssen, G.P. Masologites, J. Oil Gas 20, 54 (1976)
- 6) P. Grange, Catal. Rev.-Sci. Eng. 21, 135 (1980)
- 7) G.C.A. Schuit, B.C. Gates, AIChE J. 19, 417 (1973)
- 8) J. Weitkamp, Erdöl, Kohle-Erdgas-Petrochem. 35, 460 (1980)
- 9) L.A. Rankel, L.D. Wollmann, Fuel 62, 44 (1983)
- 10) G.G. Habermehl, G. Springer, M.H. Frank, Naturwissenschaften 71, 261 (1984)
- 11) C.J.R. Fookes, JCS Chem. Comm. 1472 (1983)
- 12) U.R. Berner, Dissertation, ETH Zürich (1981)
- 13) E.W. Baker, J. Am. Chem. Soc. 88, 2311 (1966)
- 14) E.W. Baker, T.F. Yen, J.P. Dickie, R.E. Rhodes, L.F. Clark, J. Am. Chem. Soc. 89, 3631 (1967)
- 15) A. Ekstrom, C.J.R. Fookes, T. Hambley, H.J. Loch, S.A. Miller, J.C. Taylor, Nature 306, 173 (1983)
- 16) T.H. Fleisch, B.L. Meyers, J.B. Hall, G.L. Ott, J. Catal. 86, 147 (1984)
- 17) T. Ohtsuka, Catal. Rev.-Sci. Eng. 16, 314 (1977)
- 18) P.W. Tamm, H.F. Harnsberger, A.G. Bridge, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 262 (1981)
- 19) P.N. Hannerup, A.C. Jacobsen, Heavy Oils and Residua, ACS Symp. 576 (1983)
- 20) B.G. Silbernagel, R.R. Mohan, G.H. Singhal, Catalytic Materials, ACS Symp. Series 248, 92 (1984)

- 21) W. Gerhardt, Dissertation, T.H. Karlsruhe (1984)
- 22) C.W. Hung, J. Wei, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 250 (1980)
- 23) C.W. Hung, J. Wei, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19, 257 (1980)
- 24) A. Morales, J.J. Garcia, R. Prada, Proc. 8th Int. Congress Catal. Berlin, II, 329 (1984)
- 25) J. Weitkamp, W. Gerhardt, D. Scholl, Proc. 8th Int. Congress Catal. Berlin, II, 269 (1984)
- 26) A. Morales, C. Marrero, R. Galiasso, Proc. 8th Int. Congress Catal. Berlin, II, 341 (1984)
- 27) A. Morales, R. Galiasso, D. Huskley, R. Carrasquel, Rev. Tec. INTEVEP 3, 135 (1983)
- 28) D.C. Green, D.H. Broderick, Chem. Eng. Progr. 77, 33 (1981)
- 29) I.A. Webster, Dissertation, MIT Cambridge Massachusetts (1983)
- 30) R.A. Ware, J. Wei, J. Catal. 93, 100 (1985)
- 31) R.A. Ware, J. Wei, J. Catal. 93, 122 (1985)
- 32) R.A. Ware, J. Wei, J. Catal. 93, 135 (1985)
- 33) R.P. Cooney, G. Curthoys, T. Nguyen, Advan. Catal. 24, 293 (1975)
- 34) T.A. Egerton, A.H. Hardin, Catal. Rev.-Sci. Eng. 11, 71 (1975)
- 35) W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, New York: Academic Press 1979
- 36) H.P. Böhm, H. Knözinger: Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces. In: Catalysis, Science and Technology, Berlin: Springer Verlag 1983
- 37) A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 (1923)
- 38) C.V. Raman, Nature 121, 619 (1928)
- 39) A. Fadini, F.M. Schnepel, Schwingungsspektroskopie, Methoden, Anwendungen, Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1982

- 40) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungs-
spektroskopie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1982
- 41) J. Behringer, J. Brandmüller, Z. Elektrochemie 60,
643 (1956)
- 42) R.J.H. Clark, B. Stewart, Struct. Bonding 36, 1
(1979)
- 43) W. Demtröder, Laser Spectroscopy, Basic Concepts and
Instrumentation, Berlin: Springer Verlag 1982
- 44) C.P. Cheng, J.D. Ludowise, G.L. Schrader, Appl. Spectr.
34, 146 (1980)
- 45) F.R. Brown, L.E. Makovsky, K.H. Rhee, Appl. Spectr.
31, 563 (1977)
- 46) K. Klier, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1, 207 (1968)
- 47) G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie, Berlin: Springer
Verlag 1969
- 48) H. Müller, Dissertation, LMU München (1977)
- 49) P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford: University
Press 1982
- 50) G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie,
Weinheim: Verlag Chemie 1982
- 51) J.H. Lunsford, Advan. Catal. 22, 265 (1972)
- 52) J. Subramanian: Electron Paramagnetic Resonance
Spectroscopy of Porphyrins and Metalloporphyrins. In:
Porphyrins and Metalloporphyrins, ed. K.M. Smith,
Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company 1975
- 53) R.E. Tischer, J. Catal. 72, 255 (1981)
- 54) S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and
Porosity, New York: Academic Press 1967
- 55) B. Butterworth, The Structure and Properties of Porous
Solids, London: Butterworth 1958
- 56) M.M. Dubinin, Quart. Rev. (London) 9, 101 (1955)
- 57) H. Knözinger, H. Jeziorowski, J. Phys. Chem. 87,
2002 (1978)
- 58) H. Jeziorowski, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 83,
1166 (1979)

- 59) H. Knözinger: Acidic and Basic Properties of Aluminas in Relation to their Properties as Catalysts and Supports. In: Catalysis by Acids and Bases. ed. B. Imelik et al., Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company 1985
- 60) L. Wang, W.K. Hall, J. Catal. 77, 232 (1982)
- 61) J. Leyrer, B. Vielhaber, M.J. Zaki, Zhuang Shuxian, J. Weitkamp, H. Knözinger, Materials Chem. Phys., in Druck
- 62) J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnston, Inorg. Chem. 3, 735 (1964)
- 63) L. Wang, W.K. Hall, J. Catal. 83, 242 (1983)
- 64) H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer, C. Vogdt, J. Catal. 80, 286 (1983)
- 65) C. Vogdt, T. Butz, A. Lerf, H. Knözinger, Proc. 8th Int. Congress Catal. Berlin, III, 117 (1984)
- 66) H. Jeziorowski, H. Knözinger, Appl. Surface Sci. 5, 335 (1980)
- 67) L. Wang, W.K. Hall, J. Catal. 66, 251 (1980)
- 68) F.A. Cotton, R.M. Wing, Inorg. Chem. 4, 867 (1965)
- 69) W.P. Griffith, P.J. Lesniak, J. Chem. Soc. A, 1066 (1969)
- 70) R. Mattes, H. Bierbüsse, J. Fuchs, Z. anorg. allg. Chem. 385, 230 (1971)
- 71) B. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, X.Zh. Wang, E. Taglauer, Bull. Soc. Chim. Belg. 90, 1339 (1981)
- 72) E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Proc. 9th Int. Conf. Raman Spectr. Tokio, 458 (1984)
- 73) J.M. Stencel, L.E. Makovsky, T.A. Sarkus, J. de Vries, R. Thomas, J.A. Mouljin, J. Catal. 90, 314 (1984)
- 74) O. Glemser, R. v. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 316, 168 (1962)
- 75) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Molybdän Ergänzungsband Teil B1, Berlin: Springer Verlag 1975

- 76) T. Fransen, P.C. van Berge, P. Mars, First Int. Symp. on "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Brüssel (1975)
- 77) W.K. Hall, F.E. Massoth, J. Catal. 34, 41 (1974)
- 78) F.R. Brown, L.E. Makovsky, Appl. Spectr. 31, 44 (1977)
- 79) C.H. Chang, S.S. Chan, J. Catal. 73, 139 (1981)
- 80) A. Müller, H. Dornfeld, H. Schulze, R. C. Sharma, Z. anorg. allg. Chem. 468, 193 (1980)
- 81) M.J.F. Leroy, G. Kaufmann, Bull. Soc. Chim. France 9, 3586 (1968)
- 82) M.J.F. Leroy, G. Kaufmann, Bull. Soc. Chim. France 10, 4028 (1968)
- 83) P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. de Bok, J.A. Mouljin, J. Catal. 92, 35 (1985)
- 84) A.J.A. Konings, A. Valster, V.H.J. de Beer, R. Prins, J. Catal. 76, 473 (1982)
- 85) C.G. Gachet, L. de Mourgues, M. Vrinat, J.C. Colson, A. Steinbrunn, J.P. Bonnelle, L. Gengembre, Proc 9th Iberoamer. Symp. Catal. Lissabon (1984)
- 86) G.L. Schrader, C.P. Cheng, J. Catal. 80, 369 (1983)
- 87) G. Krüss, Liebigs Ann. Chem. 6, 225 (1884)
- 88) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, Angew. Chem. 93, 957 (1981)
- 89) A. Müller, B. Krebs, R. Kebabcioylu, M. Stockburger, O. Glemser, Spectrochim. Acta 24A, 1831 (1968)
- 90) M.A. Harmer, G. Sykes, Inorg. Chem. 19, 2881 (1980)
- 91) S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, Appl. Catal. 7, 91 (1983)
- 92) H. Knözinger, H. Jeziorowski, E. Taglauer, Proc. 7th Int. Congress Catal. Tokio (1980)
- 93) P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981)
- 94) P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981)
- 95) A. Bartecki, D. Dembicka, J. inorg. nucl. Chem. 29, 2907 (1967)

- 96) J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X.Zh. Wang, E. Taglauer, Appl. Catal. 2, 155 (1982)
- 97) N. Giordano, J.C.J. Bart, A. Castellan, A. Vaghi, J. Less-Common Metals 36, 367 (1974)
- 98) H. Praliaud, J. Less-Common Metals 54, 387 (1977)
- 99) H. So, M.T. Pope, Inorg. Chem. 11, 1441 (1972)
- 100) A. Müller, W. Ritter, A. Neumann, R.C. Sharma, Z. anorg. allg. Chem. 472, 69 (1981)
- 101) D. Reinen, Structure and Bonding 7, 114 (1970)
- 102) D. Reinen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 82 (1965)
- 103) J.M. Burke, J.R. Kincaid, T.G. Spiro, J. Am. Chem. Soc. 100, 6077 (1978)
- 104) K.M. Smith: General Features of the Structure and Chemistry of Porphyrin Compounds. In: Porphyrins and Metalloporphyrins, ed. K.M. Smith, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company 1975
- 105) K. Ueno, A.E. Martell, J. Phys. Chem. 60, 934 (1956)
- 106) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Weinheim: Verlag Chemie 1982
- 107) D. Kivelson, S.K. Lee, J. Chem. Phys. 41, 1896 (1964)
- 108) J. Selbin, L.H. Holmes Jr., S.P. Mc Glynn, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1359 (1963)
- 109) M. Gouterman, J. Mol. Spectr. 6, 138 (1961)
- 110) F. Adar: Electronic Absorption Spectra of Hemes and Hemoproteins. In: The Porphyrins, Vol. III, ed. D. Dolphin, New York: Academic Press 1978
- 111) D.W. Thomas, A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 81, 5111 (1959)
- 112) J.M. Assour, J. Chem. Phys. 43, 2477 (1965)
- 113) M. Zerner, M. Gouterman, Inorg. Chem. 5, 1699 (1966)
- 114) H. Bürger: Vibrational Spectroscopy of Porphyrins and Metalloporphyrins. In: Porphyrins and Metalloporphyrins, ed. K.M. Smith, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company 1975

- 115) F.E. Dickson, L. Petrakis, J. Phys. Chem. 74, 2850 (1970)
- 116) J.O. Alben: Infrared Spectroscopy of Porphyrins. In: The Porphyrins, Vol. III, ed. D. Dolphin, New York: Academic Press 1978
- 117) F.E. Kiviat, L. Petrakis, J. Phys. Chem. 77, 1232 (1973)
- 118) F.E. Massoth, J. Catal. 30, 204 (1973)
- 119) W.K. Hall, F.E. Massoth, J. Catal. 34, 41 (1974)
- 120) T. Fransen, O. Van der Meer, P. Mars, J. Phys. Chem. 80, 2103 (1976)
- 121) E. Delgado Olivera, Dissertation, LMU München (1984)
- 122) E. Delgado, G.A. Fuentes, C. Hermann, G. Kunzmann, H. Knözinger, Bull. Soc. Chim. Belg. 93, 735 (1984)
- 123) P. Andreu, R. Galiasso, A. Morales, O. Abrams, L. Katan, L. Pantoja, P. Sojo, E. Vergara, Proc 7th Int. Congress Catal. Tokio, B, 877 (1980)
- 124) A. Morales, M. Aguiar, R. Galiasso, Actas Symp. Iberoamer. Catal., La Rabida, Spanien, 663 (1982)
- 125) A. Morales, R. Galiasso, Fuel 61, 13 (1982)
- 126) P.C.H. Mitchell, C.E. Scott, Proc. 9th Iberoamer. Symp. Catal. Lissabon, 1303 (1984)
- 127) B.J. Streusand, G.L. Schrader, Appl. Spectr. 38, 433 (1984)
- 128) R.G. Garvey, R.O. Ragsdale, J. inorg. nucl. Chem. 29, 745 (1967)
- 129) T.G. Spiro, T.C. Strekas, J. Am. Chem. Soc. 96, 338 (1974)
- 130) N.M. Ksenofontova, V.G. Maslov, A.N. Sidorov, Ya.S. Bobovich, Opt. Spectrosc. 40, 462 (1976)
- 131) C.E. Mannix, A.P. Zipp, J. inorg. nucl. Chem. 41, 59 (1979)
- 132) M. Hoshino, S. Konishi, M. Imamura, S. Watanabe, Y. Hama, Chem. Phys. Lett. 102, 259 (1983)
- 133) J. Fajer, D.C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R.H. Felton, J. Am. Chem. Soc. 92, 3451 (1970)

- 134) M.S. Bains, D.G. Davis, Inorg. Chim. Acta 37, 53 (1979)
- 135) D. Cordischi, persönliche Mitteilungen
- 136) H.A. Kuska, M.T. Rogers: ESR of First Row Transition Metal Komplex Ions. In: Radical Ions, ed. T. Kaiser, L. Kevan, New York: Interscience Publishers 1968
- 137) K. Wüthrich, Helv. Chim. Acta 48, 1012 (1965)
- 138) C. Naccache, J. Bandiera, M. Dufaux, J. Catal. 25, 334 (1972)
- 139) M. Dufaux, M. Che, C. Naccache, J. Chim. Phys. 67, 527 (1970)
- 140) M. LoJacono, J.L. Verbeek, G.C.A. Schuit, J. Catal. 29, 463 (1973)
- 141) K.S. Seshadri, L. Petrakis, J. Catal. 30, 195 (1973)
- 142) H. Jeziorowski, H. Knözinger, Chem. Phys. Lett. 51, 519 (1977)
- 143) H.G. Karge, W. Abke, E.P. Boldingh, M. Laniecki, Proc. 9th Iberoam. Symp. Catal. Lissabon, 582 (1984)
- 144) P.E. Eberly Jr., J. Phys. Chem. 71, 1717 (1967)
- 145) B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, New York: McGraw-Hill Book Company 1979, 17
- 146) J.V. Sanders, J.A. Spink, S.S. Pollack, Appl. Catal. 5, 65 (1983)
- 147) R. Vidano, D.B. Fischbach, J. Am. Ceramic Soc. 61, 13 (1978)
- 148) V.M. Albers, H.V. Knorr, J. Chem. Phys. 9, 497 (1941)
- 149) G.R. Seely, M. Calvin, J. Chem. Phys. 23, 1068 (1955)
- 150) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin: Springer Verlag 1966, 137
- 151) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt: Dr. D. Steinkopff Verlag 1966, 266

Anhang

Liste der Chemikalien

Ammoniumparamolybdat, puriss.	Fluka
Argon, 99.998 Vol.%	Linde
bimodale Tonerde	Condea
Cyclohexan zur Analyse	Merck
Molybdändioxid	Ventron
Molybdändisulfid	Merck
Nickel(II)nitrat, p.A.	Merck
Pyridin, getrocknet	Merck
Sauerstoff, 99.995 Vol%	Linde
Stickstoff, 99.9990 Vol%	Linde
Vanadyl-meso-Tetraphenylporphyrin	Midcentury, Posen, Ill. U.S.A.
Wasserstoff, 99.9995 Vol%	Linde
Gemisch 10 Vol% Schwefelwasser- stoff und 90 Vol% Wasserstoff	Linde

LEBENS LAUF

- 26.03.1955 geboren in Großsanktnikolaus/Rumänien
als Tochter des Diplom-Ökonoms Stefan Henz
und der Hausfrau Anna Henz
- 1962 - 1966 Besuch der Grundschule in
Temeswar/Rumänien
- 1966 - 1974 Besuch des Nikolaus-Lenau-Lyzeums in
Temeswar/Rumänien
- Mai 1974 Abitur
- September 1974- Studium für Chemie-Ingenieurwesen an der
Dezember 1977 Technischen Hochschule "Traian Vuia" in
Temeswar/Rumänien
- Mai 1978 Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-
Universität München im Fachbereich Chemie
- Juli 1979 Heirat mit Wolfgang Vielhaber
- Juli 1980 Mündliche Diplom-Hauptprüfung
- September 1980- Diplomarbeit am Institut für Physikalische
März 1981 Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. H.
Knözinger
- April 1981 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation
unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger
am selben Institut



